UNIVERSITY OF TORONTO
3 1761 01085815 7

53

EXPOSITION

ANALYTIQUE ET EXPÉRIMENTALE

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE

DE

LA CHALEUR.

ΑΕΙ Ο ΘΕΟΣ ΤΕΩΜΕΤΡΕΙ

THÉORIE MÉCANIQUE DE LA CHALEUR.

(PREMIÈRE PARTIE.)

EXPOSITION

ANALYTIQUE ET EXPÉRIMENTALE

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE

DE

LA CHALEUR,

PAR

G.-A. HIRN.

TROISIÈME ÉDITION, ENTIÈREMENT REFONDUE.

TOME SECOND.

Vol. 2.

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,

Quai des Augustins, 55.

1876

(Tous droits réservés.)

LIBRARY
MAR 2 1970
UNIVERSITY OF TORONTO

QC
311
H5
1atie.1
t.2

TABLE RAISONNÉE DES MATIÈRES.

LIVRE IV.

MOTEURS THERMIQUES.

CHAPITRE PREMIER.

PROGRÈS QUE LA THERMODYNAMIQUE A INTRODUITS DANS L'ÉTUDE DES MOTEURS THERMIQUES. — CRITIQUE GÉNÉRALE DE CE QU'ON A PRÉSENTÉ JUSQU'ICI COMME LA THÉORIE DES MOTEURS.

Pages

§ I. — *De l'effet utile des moteurs thermiques en général, au point de vue des principes de la Théorie mécanique de la chaleur* 1

Il serait complétement faux de considérer comme rendement d'un moteur le rapport qui existe entre le travail de 425 kilogrammètres, dont est capable une calorie, et le travail relatif à l'unité de chaleur que rend effectivement ce moteur. Nécessité d'introduire la considération des températures dans l'évaluation correcte du rendement. Conditions du rendement maximum pour n'importe quel moteur. Ce qu'il convient d'appeler *rendement générique* et *rendement pratique*.

§ II. — *Il existe deux genres de théories des moteurs en général* 12

Quels sont les trois points principaux à considérer dans un moteur quelconque? Distinction radicale à établir entre ce qui constitue la théorie générique d'un moteur, et ce que nous devons appeler sa théorie pratique.

§ III. — *Étendue des erreurs possibles d'une théorie générique. Étude expérimentale et analytique des diverses machines à vapeur d'eau* 16

Considérations générales et historiques sur cette étude.

Machine à vapeur saturée, sans enveloppe de Watt 21

Analyse générale du mode d'action des parois des cylindres. Exemples numériques des erreurs qu'on commet lorsqu'on néglige de tenir compte de

Pages

ces actions. Évaluation du poids d'eau μ que représentent les parois comme réservoirs de chaleur. Emploi de l'équation

$$(M+\mu)\int_{T_0}^{T_1} c\,\frac{dT}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}$$

pour la détermination de μ. Perte de chaleur Rc qu'éprouvent les parois pendant que la vapeur se jette du cylindre au condenseur.

Note sur le mode de détermination de c_m ou de la valeur moyenne de la capacité calorifique vulgaire de l'eau (*voir* à la fin du volume, p. 433 et suivantes.)

Explication physique et rationnelle du mode d'action des parois. Raisons très-simples pour laquelle cette action peut être, en quelque sorte, instantanée.

Machine à vapeur à enveloppe de Watt, ou chemise à vapeur..... 38

Premier examen au point de vue pur et simple des faits. Énoncé du mode d'action spécifique de l'enveloppe.

Machine à vapeur d'eau surchauffée..... 54

Quelque élevée que soit sa surchauffe, la vapeur, par suite de l'action puissante des parois, tombe toujours au point de saturation pendant son admission aux cylindres. Explication physique et naturelle de la possibilité de ce phénomène.

Examen de quelques cas particuliers d'application de la surchauffe. Origine rationnelle de l'économie que produit l'emploi de la vapeur surchauffée.

CHAPITRE II.

CONSÉQUENCES DU CHAPITRE PRÉCÉDENT.

Comment l'examen expérimental auquel nous avons soumis les moteurs à vapeur a pu sanctionner de la façon la plus éclatante l'exactitude des équations générales de la Thermodynamique, et condamner en même temps l'usage qu'on en avait fait dans les théories de la machine à vapeur. Utilité des théories génériques, et restrictions à apporter dans leur application. L'expression de *théorie pratique* est complétement légitimée par tout l'ensemble de ce qui a été exposé dans ces deux Chapitres..... 68

CHAPITRE III.

PARALLÈLES ENTRE QUELQUES-UNS DES MOTEURS THERMIQUES CONNUS DE NOS JOURS.

Les moteurs thermiques peuvent se diviser en deux classes distinctes : 1° ceux où le corps soumis à l'action alternative du chaud et du froid conserve son même état physique; 2° ceux où le corps intermédiaire change d'état.. 87

Pages

Les raisonnements qu'on a présentés pour accueillir l'infériorité radicale de la machine à vapeur, par rapport aux machines à gaz en général, sont faux à deux points de vue :

PREMIER POINT DE VUE. — *Examen du rôle que joue, dans les moteurs à vapeur, le calorique autrefois appelé latent*..... 90

Ce calorique ne donne nullement lieu à une perte de travail ou de chaleur dans ces moteurs. Exemples numériques servant de démonstration à cette assertion. Cette démonstration montre clairement comment le principe énoncé dans la Proposition II se réalise physiquement.

SECOND POINT DE VUE. — *Le cycle fermé est rompu autant dans les moteurs à gaz que dans ceux à vapeur*..... 101

Les tamis respirateurs ne peuvent réaliser aucune économie de chaleur dans les moteurs à gaz. L'emploi qu'on a fait de ces respirateurs reposait sur une erreur théorique.

Comparaison d'un moteur à gaz placé dans des conditions réalisables en pratique avec un moteur à vapeur d'eau placé dans les mêmes conditions de température.

Conclusions générales de ce Chapitre..... 115

Sens dans lesquels on pourra encore perfectionner la machine à vapeur. Perfectionnements qu'il est possible d'introduire dans la construction des machines à gaz de grande puissance pour rendre leur emploi pratique et économique.

LIVRE V.

SECONDE BRANCHE DE LA THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

CAPACITÉ CALORIFIQUE ABSOLUE DES CORPS.

Sur quoi repose la subdivision de la Thermodynamique en deux branches. Marche générale suivie dans l'exposé de cette seconde branche.

§ I. — *Définition de la capacité calorifique absolue. Sa détermination directe dans certains cas exceptionnels*..... 138

Définition de ce qui constitue la température. Conséquences immédiates de cette définition. Ce qu'on a jusqu'ici appelé *capacité calorifique* constitue en général une somme hétérogène. Quels sont les seuls corps pour

Pages

lesquels nous puissions déterminer directement la capacité calorifique absolue?

§ II. — *Loi de Dulong et Petit. Ses conséquences*..... 145

Loi de Wœstyn concernant les composés.

Modification essentielle à introduire dans la loi de Dulong et Petit.

Cette modification lui donne un caractère d'universalité et d'exactitude rigoureuse. La loi de Dulong permet de calculer la capacité calorifique absolue de tous les corps, étant connue celle d'un seul d'entre eux.

§ III. — *Discussion de la loi de Dulong et Petit et de ses conséquences*..... 152

Lumière remarquable que cette discussion jette sur la question de la simplicité ou de la non-simplicité des corps dits *élémentaires* en Chimie.

§ IV. — *Suite de la discussion de la loi de Dulong et Petit*..... 156

Lacunes qui nous restent à combler dans l'étude de la constitution intime des corps.

CHAPITRE II.

LE TRAVAIL INTERNE CONSIDÉRÉ EN LUI-MÊME.

§ I. — *Travail interne et capacité calorifique des gaz*.... 158

Le travail interne n'est, absolument parlant, nul dans aucun gaz lorsqu'il s'y produit un changement de volume. Discussion d'une expérience de Gay-Lussac et des belles expériences de M. Joule sur la détente brusque des gaz. Moyen de déterminer la valeur H du travail interne dans les gaz. Discussion des singularités et des anomalies auxquelles semble conduire ce mode de calcul.

§ II. — *Travail interne et capacité absolue des vapeurs saturées*..... 171

Analyse physique et mathématique de la formation des vapeurs saturées. Méthode expérimentale de détermination de H dans les vapeurs : lacunes à combler.

§ III. — *Travail interne des liquides*..... 182

Méthode générale pour déterminer ce travail.

§ IV. — *Travail interne des corps solides*..... 186

Il existe un rapport déterminé entre le poids atomique des corps et le travail interne qui s'y produit lorsque la température varie de 1 degré.

Pages

CHAPITRE III.

DÉCOMPOSITION DU TRAVAIL INTERNE ET DU TRAVAIL EXTERNE EN LEURS DIVERS FACTEURS.

Équation différentielle par laquelle on peut en toute hypothèse représenter l'ensemble des phénomènes internes d'un corps dont on fait varier la température ou le volume.

§ I. — *Volume atomique et volume interatomique des corps.* 190

Tout corps est formé d'une partie immuable en volume. Démonstration expérimentale et analytique de cette assertion.

§ II. — *Résistance ou pression interne des corps* 196

Définition de cette pression. Elle constitue en général une somme hétérogène.

CHAPITRE IV.

LOI QUI RELIE ENTRE EUX LE VOLUME ATOMIQUE, LE VOLUME INTERATOMIQUE, LE VOLUME APPARENT, LA PRESSION INTERNE, LA PRESSION EXTERNE ET LA TEMPÉRATURE ABSOLUE.

§ I. — *Discussion de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac.* 204

Aucun gaz ne peut obéir à cette loi rigoureusement parlant. Première correction introduite dans cette loi.

Aucun gaz ne peut obéir à la loi de Mariotte, même après cette première correction, s'il est de nature à éprouver un changement quelconque de température, lorsque, sans rendre de travail externe, il passe brusquement d'une pression à une autre plus faible.

Seconde correction introduite dans la loi de Mariotte et de Gay-Lussac.

§ II. — *Détermination théorique de la pression interne dans les gaz et dans les vapeurs*..... 212

Relation qui existe entre le volume interatomique et la pression interne supposée homogène. Nouvelle expression de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac corrigée.

§ III. — *Degré d'homogénéité de la pression interne dans les gaz*..... 216

Divers exemples d'applications de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac corrigée.

Pages

§ IV. — *Degré d'homogénéité de la pression interne dans les vapeurs surchauffées ou saturées* 223

Applications de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac corrigée à différentes vapeurs. Méthode générale de détermination du travail et de la pression internes dans les vapeurs saturées.

§ V. — *Lois de détente des gaz et des vapeurs surchauffées.* 236

Échauffement et refroidissement sans changement de volume. Échauffement et refroidissement à pression constante, avec changement de volume.

Changement de volume avec travail externe, sans addition ni soustraction de chaleur.

Changement de volume sans travail externe.

Changement de volume avec travail externe et avec addition ou soustraction de chaleur.

Examen théorique et analytique de ces divers phénomènes.

§ VI. — *Dilatation des gaz et des vapeurs à pression constante* 245

Loi de variation de la capacité calorifique à pression constante.

§ VII. — *Échauffement des gaz et des vapeurs à volume constant : Conclusions générales* 251

Divers modes de détermination de la valeur de la capacité calorifique à volume constant. Lacunes nombreuses qui restent à combler en ce sens au point de vue expérimental.

CHAPITRE V.

EXTENSION DE LA LOI $\frac{\Theta}{T}$ AUX LIQUIDES.

§ I. — *Méthode générale de détermination de la pression* R *dans les liquides* 259

Divers exemples d'applications numériques.

§ II. — *Méthode générale de détermination du volume atomique* Ψ 263

Exemples d'applications numériques à l'eau, au sulfure et au bichlorure de carbone.

§ III. — *Lois de compression et de contraction des liquides tirées de la loi générale* $\frac{\Theta}{T}$ 268

Raison pour laquelle les liquides, en général, nous semblent si peu compressibles.

Pages

CHAPITRE VI.

UNIVERSALITÉ DE LA LOI $\frac{\Theta}{T}$.

§ I. — *Épreuves critiques de la loi* $\frac{\Theta}{T}$ 278

§ II. — *Changements d'état des corps* 281

Idées que l'on s'est faites à diverses époques en Physique sur ce phénomène. Véritable caractère de ce phénomène. La fusion et l'évaporation ne constituent ni un saut brusque, ni une rupture de propriété, ni une rupture de loi générale; elles ne constituent pas plus une continuité proprement dite d'un même phénomène d'expansion.

§ III. — *Discussion sur la nature et sur les valeurs possibles du terme* APu 289

Il existe nécessairement une température à laquelle on a AP$u = 0$. A cette température la pression P est bien loin de devenir infinie, comme on pourrait le croire. Utilité considérable que présenterait la détermination de la valeur limite de APu pour un certain nombre de liquides. Discussion des expériences de Cagniard de Latour.

Description des expériences que j'ai faites pour déterminer la valeur maxima de APu. Il résulte de ces expériences que les valeurs données jusqu'ici par les Tables, pour certains liquides, sont inexactes.

§ IV. — *Digression. Relation de la pression et de la température dans les vapeurs saturées* 315

La fonction qui répond à cette relation constitue probablement une transcendante spéciale et nouvelle.

§ V. — *Relation qui existe entre la somme de force* R *et le poids atomique des corps* 319

Énoncé algébrique de cette relation. Anomalies que semble présenter la loi dans ses applications. Interprétation d'une partie de ces anomalies.

CHAPITRE VII.

REVUE RÉTROSPECTIVE ET SYNTHÉTIQUE. — DIGRESSION CRITIQUE FINALE ET CONCLUSION.

§ I. — *Causes des perturbations des lois* $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ *et* $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$. *Origine et nature généralement complexe du terme* R. *Dis-*

Pages

tinction naturelle et nécessaire entre l'attraction moléculaire et l'affinité chimique 334

§ II. — *Digression. Chaleur développée ou disparue pendant les actions chimiques. Suite du paragraphe précédent en ce qui concerne la distinction entre l'affinité élective et l'attraction moléculaire* 344

Une partie seulement de la chaleur due aux réactions chimiques a pour origine les manifestations électriques qui répondent à ces phénomènes.

§ III. — *Suite de la digression. Examen de quelques difficultés que semble présenter l'application de la loi de Faraday* 359

Distinction radicale à établir entre un travail et un acte chimiques. Paradoxe apparent d'électrolyse signalé par Daniell.

§ IV. — *Suite de la digression. Mesure de la grandeur réelle du flux électrique. Facteurs distincts qui constituent la grandeur du mouvement électrique* 365

La quantité de mouvement électrique que représente un courant donné n'est pas uniquement proportionnelle aux tangentes des angles de déviation de la boussole. Elle est de plus une fonction de la tension de l'électricité, dont la boussole de tangente ne donne nullement la mesure. Démonstration théorique et expérimentale de cette assertion. Énoncé d'une suite de propositions répondant à la réalité physique des faits en ce qui concerne la grandeur du mouvement électrique et sa mesure.

§ V. — *Examen de quelques difficultés que présente l'interprétation des phénomènes de dissociation* 401

§ VI. — *Desiderata théoriques et expérimentaux de la Physique moléculaire* 406

Parallèle entre l'Astronomie et la Physique. Avenir de la Physique moléculaire.

§ VII. — *Conclusions générales* 424

EXPOSITION ANALYTIQUE ET EXPÉRIMENTALE

DE LA

THÉORIE MÉCANIQUE

DE

LA CHALEUR.

LIVRE IV.

MOTEURS THERMIQUES.

CHAPITRE PREMIER.

PROGRÈS QUE LA THERMODYNAMIQUE A INTRODUITS DANS L'ÉTUDE DES MOTEURS THERMIQUES. — CRITIQUE GÉNÉRALE DE CE QU'ON A PRÉSENTÉ JUSQU'ICI COMME LA THÉORIE DE CES MOTEURS.

Je vais, dans ce Livre IV, montrer de quelle vive lumière les principes de la Théorie mécanique de la chaleur sont venus éclairer certaines parties longtemps obscures, vagues et arbitraires de la Mécanique physique, et faire ressortir les immenses progrès que leur emploi judicieux introduit dans l'évaluation des effets des moteurs thermiques, et les nombreux mécomptes qu'il peut éviter aux praticiens; mais, d'un autre côté, je me propose aussi de montrer combien, dans l'édification des théories de tel ou tel de ces moteurs, on est sorti jusqu'ici du domaine de la réalité. Plus d'un de mes lecteurs, je n'en doute pas, éprouvera une déception en commençant cet exposé. Au lieu d'un exposé de l'application

de la Thermodynamique à la construction des théories des divers moteurs connus, il trouvera une critique radicale de tout ce qu'on a appelé jusqu'ici théorie. Que dis-je, il trouvera une démonstration de l'impossibilité de ces théories en thèse générale. J'ai lieu d'espérer cependant que cette déception sera rachetée par la nouveauté du point de vue et par l'originale précision des faits qui se montreront à nous.

Avant d'aborder la partie critique et principale de ce Chapitre, je vais toutefois m'arrêter aux principes qui régissent invariablement une théorie quelconque qu'on peut chercher à édifier pour exprimer analytiquement à l'avenir les effets de tel ou tel moteur thermique en particulier.

§ I.

De l'effet utile des moteurs thermiques en général, au point de vue des principes de la théorie thermodynamique.

Donnons dès l'abord tous les développements nécessaires à l'examen de cette question, qui est des plus importantes en elle-même et qui, faute d'avoir été saisie sous son vrai jour, a fort souvent conduit à de graves méprises dans l'appréciation des moteurs thermiques.

Lorsqu'on veut évaluer l'effet utile, le rendement d'un moteur hydraulique par exemple, on compare la puissance motrice disponible, ou le produit de la hauteur de la chute par le poids d'eau que le moteur consomme par unité de temps, avec le travail que ce moteur rend réellement; et le rapport du premier nombre au second est ce qu'on appelle le *rendement*. Bien que cette évaluation sommaire et en bloc ne puisse rien nous apprendre sur la nature du déchet de puissance motrice que l'on trouve toujours par cette compa-

raison, bien qu'elle ne nous aide, par conséquent, en aucune façon à trouver les moyens de diminuer la perte éprouvée, elle est tout à fait correcte et rigoureuse, quant au principe sur lequel elle repose.

Existe-t-il, pour les moteurs thermiques, un moyen équivalent d'évaluation? Existe-t-il dans chacun une puissance disponible absolue à laquelle on puisse comparer l'effet externe réellement obtenu?

Nous allons voir bientôt que le terme de comparaison existe et que nous pouvons même, à l'aide d'expériences bien conduites, nous rendre beaucoup mieux compte de ce qui se passe réellement dans ces moteurs, que nous ne sommes en mesure de le faire par l'observation directe à l'égard des moteurs hydrauliques, par exemple.

Il est toutefois nécessaire de bien fixer les idées sur le point de départ réel de la comparaison, de bien préciser ce qui constitue de fait la puissance disponible dans les moteurs thermiques; car c'est bien une méprise, sur ce point de comparaison, qui a donné lieu aux erreurs dont je parlais plus haut.

Puisque l'équivalent mécanique de la chaleur est la somme totale du travail que peut donner une unité de chaleur, une calorie, l'idée qui se présente le plus immédiatement à l'esprit, quant à la mesure du rendement d'un moteur, c'est de regarder comme puissance disponible le produit de l'équivalent par le nombre de calories données par le foyer et de comparer à ce produit le travail donné réellement au frein de Prony.

Ce terme de comparaison serait pourtant complétement faux au point de vue des principes corrects et bien employés de la Thermodynamique.

Pour qu'un moteur thermique puisse fonctionner d'une

manière continue, il faut que le corps particulier, l'eau, l'éther, l'air, etc., sur lequel agit la chaleur, y décrive ce que Clausius a si bien caractérisé sous le nom de *cycle fermé;* il faut que ce corps, après avoir été dilaté par une addition du calorique et après avoir, par suite, poussé en avant l'une des pièces actives de l'organisme du moteur, revienne à son volume premier par suite d'une soustraction de calorique, afin que cette pièce active de l'organisme puisse revenir elle-même à sa position première et que cette opération puisse se répéter indéfiniment.

Addition de calorique pendant l'une des périodes du mouvement, soustraction de calorique pendant une autre période, telles sont les conditions absolument indispensables de la continuité des fonctions de la machine comme source de travail. Dans une machine à vapeur, par exemple, l'addition de calorique à l'eau de la chaudière réduit en vapeur une partie de ce liquide, c'est-à-dire lui fait prendre un volume beaucoup plus considérable sans variation de pression. Cette vapeur pousse en avant la pièce active, le piston moteur. Si, après cette propulsion, nous ne condensions pas la vapeur par une soustraction de calorique, il est évident que le piston lui-même ne pourrait plus reculer, et le travail produit ne serait pas définitivement gagné en dehors.

Soustraire du calorique au corps à qui nous en avions donné, c'est retrouver une partie de celui-ci. Si cette soustraction est une nécessité première pour la continuité de la marche du moteur, il est dès ce moment impossible que toute la chaleur dépensée au foyer soit employée à nous donner du travail externe. La seconde proposition de la Théorie mécanique fixe de la manière la plus précise le rapport qui existe entre la quantité de chaleur que nous donnons d'abord au corps et celle que nous lui enlevons ensuite.

Pour donner du calorique à un corps et pour lui en enlever ensuite, il faut évidemment que nous disposions d'une source de chaleur à T_0 et d'une source de froid à $T_1 < T_0$. Eh bien, la seconde proposition nous apprend que, quand nous employons la chaleur de manière à faire rendre au corps le maximum de travail externe, il existe entre la quantité Q_0 de chaleur que nous prenons à la source de chaleur à $T_0 = 272,85 + t_0$ et la quantité Q_1 de chaleur que nous donnons à la source de froid à $T_1 = 272,85 + t_1$, le rapport

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0},$$

quel que soit le corps employé dans le moteur et pourvu qu'il revienne toujours à son état physique et chimique initial. Je me suis assez étendu ailleurs sur les conditions du maximum d'effet, pour me borner à les rappeler tout à fait sommairement : il faut et il suffit que, pendant le contact du corps avec les sources de chaleur et de froid, aucune partie de la chaleur prise et puis rendue ne soit employée à produire une différence de température.

Mais nous avons

$$(Q_0 - Q_1)E = (Q_0 - Q_1)425 = F_e,$$

d'où

$$425\left(\frac{Q_0 - Q_1}{Q_0}\right) = \frac{F_e}{Q_0},$$

F_e étant la totalité du travail externe; et puisque

$$\frac{Q_1}{Q_0} = \frac{T_1}{T_0}, \quad \text{d'où} \quad \frac{Q_0 - Q_1}{Q_0} = \frac{T_0 - T_1}{T_0},$$

il vient

$$425\,Q_0\left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right) = F_e.$$

Si nous posons $Q_0 = 1^{cal}$, le produit $\left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right)425 = E_r$ ex-

prime le maximum de travail que pourra nous donner 1 calorie dans le foyer de notre moteur.

Vouloir tirer plus d'effet de celui-ci est aussi absurde que de vouloir élever avec un poids disponible P et une chute H un autre poids $p = P$ à une hauteur $h > H$.

Ainsi donc, étant donnée une différence de température disponible $T_0 - T_1$, c'est

$$Q_0 E \left(\frac{T_0 - T_1}{T_0}\right) = Q_0 E_r$$

que peut nous donner la dépense Q_0, et non pas du tout $Q_0 E$, comme on aurait pu le croire d'abord et comme quelques ingénieurs l'avaient admis à l'origine de la Théorie mécanique.

C'est donc désormais $Q_0 E_r$ qui doit être considéré comme l'effet disponible dans un moteur thermique, absolument comme PH l'est dans un moteur hydraulique; et, lorsque nous voulons juger un moteur en lui-même, c'est à cet effet disponible que nous devons comparer le travail externe *total* et le travail externe *partiel* qu'il donne effectivement. Les mots en italiques ici nous conduisent à des distinctions à la fois des plus intéressantes et des plus importantes quant au rendement d'un moteur thermique.

1° Désignons toujours par F_e la totalité du travail externe effectif que donne le moteur, y compris, par conséquent, celui que consomment, à notre insu, les frottements des divers organes, etc. Il est évident, par suite de cette définition même, que, si toute la chaleur était bien employée, nous aurions

$$\frac{F_e}{Q_0 E_r} = 1;$$

mais il est tout aussi évident, par suite de la définition même des conditions physiques du maximum de rendement

(tome I, livre II), que jamais ces conditions ne peuvent être réellement remplies. Toutefois elles peuvent l'être plus ou moins, et c'est ici exclusivement que commence la possibilité d'une différence entre les machines à vapeur d'eau saturée ou surchauffée, d'éther, de chloroforme, entre les machines à gaz, etc. Le rapport

$$\frac{F_e}{Q_0 E_r} = \rho_0$$

est ce que j'appellerai le *rendement générique* de tel ou tel moteur. C'est en effet ce rendement qui caractérise l'espèce de machine et qui dépend de ce qu'en raison des propriétés physiques du corps sur lequel agit la chaleur nous pouvons nous approcher plus ou moins des conditions de maximum dans lesquelles ce corps en particulier nous donnerait les mêmes résultats.

2° Il s'en faut bien que nous puissions utiliser tout le travail externe produit. Par ce fait même qu'une partie de ce travail est consommée par les frottements, les chocs, par les diverses pompes indispensables, etc., par l'*organisme du moteur* lui-même, en un mot, nous trouvons encore au frein un travail externe rendu autre que F_e. Désignons-le par F_r. Le rapport

$$\rho_1 = F_r : \frac{Q_0(T_0 - T_1)}{T_0}$$

est ce que nous appellerons le *rendement pratique* du moteur. Il est analogue à ce qu'on appelle ordinairement le *rendement* (F : PH) d'un moteur hydraulique, par exemple : tous les genres de déchets y sont contenus et confondus.

Au point de vue expérimental, le travail externe total d'un moteur thermique (ou F_e) est celui qu'on relève sur le cylindre d'une machine à vapeur par exemple, à l'aide de l'in-

dicateur de Watt supposé *parfait*. Le travail pratique (ou F_r) est celui qu'on relève au frein sur l'arbre de la même machine.

Si claires et si précises que soient les considérations et les dénominations précédentes, il n'est pas inutile de nous y arrêter encore pour bien en faire ressortir le sens et la portée.

J'ai dit ailleurs déjà que, faute de tenir compte de la Proposition II, beaucoup de personnes sont tombées dans cette erreur grave de croire qu'un moteur thermique parfait devrait rendre, en travail utile, le produit de l'équivalent mécanique de la chaleur par le nombre de calories dépensées; qu'ainsi, par exemple, une machine à vapeur au foyer de laquelle on produit 100 calories par seconde devrait rendre 100.425, soit 42 500 kilogrammètres ou $566^{ch},7$ de travail, tout au moins *disponibles*, sinon *utilisables*. Il est clair pour nous maintenant qu'un tel résultat est une impossibilité en principe même. Le plus grand *froid naturel* dont nous disposons est compris entre zéro et 20 degrés dans nos climats : je dis *naturel*, parce qu'une source *artificielle* de froid nous coûterait d'un côté tout le travail qu'elle pourrait nous faire gagner de l'autre (machines à glaces de tous les genres). D'autre part, la plus forte chaleur à laquelle puisse travailler un moteur thermique n'atteint certainement pas 300 degrés, puisque aucune graisse, aucune matière organique ne pourrait plus servir à lubrifier les surfaces frottantes (pistons, tiges de pistons, tiroirs, etc.); et c'est là, comme je le montrerai bientôt, le véritable écueil des machines à gaz. Acceptant ces deux limites extrêmes, qui déjà ne peuvent être atteintes en pratique, nous avons

$$T_0 = (273 + 300) = 573 \quad \text{et} \quad T_1 = (273 + 0) = 273;$$

d'où il résulte que notre moteur disposant de 100 calories par

seconde ne pourrait rendre que

$$566^{ch},7 \cdot \frac{573 - 273}{573} = 297^{ch},$$

quand bien même il constituerait un moteur parfait ou travaillant dans les conditions de rendement maximum.

Mais, si des erreurs graves ont été commises parce qu'on ne s'est d'abord occupé que de la Proposition I, des exagérations pouvant conduire à des erreurs sont sorties aussi de la Proposition II mal interprétée. Plus d'un ingénieur en a conclu en effet : 1° ou qu'il est indifférent d'employer tel ou tel corps pour recevoir l'action de la chaleur et produire le travail par ses dilatations et ses contractions alternatives; 2° ou bien, au contraire, que les progrès futurs à réaliser dans les moteurs thermiques consisteront à substituer aux liquides employés jusqu'ici, ou pour mieux dire au seul liquide qui puisse s'employer en général, des corps très-dilatables, mais *ne changeant pas d'état* pendant leur passage ou leur séjour dans les moteurs. Je reviendrai, dans un autre paragraphe, sur cette seconde exagération fautive; ici je m'arête à la première, dont il est aisé de faire ressortir l'inexactitude.

Rappelons-nous que la Proposition II ne se réalise que quand le corps, soumis à l'action alternative du chaud et du froid, ne se trouve en contact qu'avec des sources de chaleur ou de froid ayant précisément sa température actuelle. Tout changement de température du corps, s'il est dû à autre chose qu'à un travail externe ou interne, positif ou négatif s'il est dû à une communication directe de chaleur ou de froid externe, constitue en effet une perte.

Dans nos machines à vapeur ordinaires, par exemple, l'eau qui bout dans la chaudière et s'y transforme en vapeur réalise notre principe, puisqu'elle reçoit la chaleur sans changer

de température. Cela ne signifie pas, bien entendu, qu'ici déjà nous ne subissions un déchet sur le travail théoriquement possible : le foyer de nos chaudières, en effet, nous offre une source de chaleur de près de 1500 degrés, et nous ne pouvons travailler qu'à 200 degrés (au plus en raison de la pression considérable de la vapeur à cette température); une chute de 1300 degrés est donc perdue nécessairement.

Dans les mêmes machines, la vapeur, qui a pénétré dans le cylindre et qui ensuite s'y détend, réalise encore notre principe, au moins en partie : la chute de température qu'elle éprouve donne, en effet, lieu à un travail externe et interne. Nous verrons toutefois qu'ici déjà il y a de larges restrictions à faire, selon le système particulier de la machine.

Mais, à partir de la fin de la détente, notre principe est violé deux fois : d'une part, la vapeur, détendue plus ou moins, qui se jette dans le condenseur, éprouve, en pure perte, une chute de pression et de température considérable; d'autre part, la vapeur condensée, l'eau, qui est ensuite poussée dans la chaudière, passe brusquement, et sans rendre aucun travail, d'une température variant de 20 à 40 degrés à une autre comprise entre 100 et 200 degrés. Je n'ai pas besoin de faire remarquer que l'économie que donnent les réchauffeurs aujourd'hui partout employés repose sur ce fait qu'on s'empare d'une plus ou moins grande partie de la chaleur, autrement perdue, de la fumée, et ne dérive pas du tout de ce qu'on rentre dans le principe du rendement maximum : l'eau tiède du condenseur qu'on échauffe dans les réchauffeurs, à l'aide de la chaleur venue du dehors, ne donne pas pour cela un travail quelconque.

Ce sont ces divers déchets de chaleur ou de travail opérés aux dépens du rendement maximum qui déterminent pour le moteur la grandeur du rendement, que nous avons appelé

générique. Il est clair, en effet, que tel liquide pourra mieux, et même beaucoup mieux, que tel autre nous permettre de nous rapprocher en pratique du principe du rendement maximum.

Lorsqu'on a bien présentes à l'esprit les conditions du problème à résoudre, à savoir : de tirer le parti le plus utile possible de la plus grande différence possible de température; et lorsque, pénétré de ce principe, on parcourt des yeux, même superficiellement, les Tables (Regnault) qui donnent les tensions des divers liquides aux diverses températures, on demeure promptement convaincu que le choix du liquide employé, bien loin d'être indifférent, est de la plus haute importance. Condamnés par la force des choses à n'utiliser qu'une faible fraction de la température disponible du foyer, nous devons du moins chercher à rendre cette fraction la plus grande possible. Contrairement à ce que l'on avait admis presque généralement, ce sont donc les liquides n'ayant que des tensions ou pressions modérées à des températures relativement élevées qui peuvent nous conduire au but lorsque, condition *sine qua non,* leurs propriétés et leur stabilité chimiques le permettent. Les liquides et les vapeurs saturées ayant de fortes tensions dans les basses températures, tels que l'éther, le sulfure de carbone, etc., doivent être définitivement bannis des générateurs recevant l'action directe du foyer, et ne peuvent servir tout au plus qu'à utiliser les températures inférieures, les *déchets de chaleur* d'un moteur thermique. Et cela demeure vrai, sans même tenir compte des immenses dangers que présente en général l'emploi industriel de tels corps. A 120 degrés, l'éther sulfurique a une tension de plus de 10 atmosphères; c'est la pression la plus élevée qu'on ait osé aborder, même avec les locomotives. L'eau n'atteint cette tension qu'à 180 degrés : nous disposons donc

de 60 degrés de chute de température de plus avec le dernier corps.

Si, après ces considérations fort claires, mais superficielles, nous passons à un examen un peu plus attentif, fait à un point de vue pratique, nous arrivons encore à reconnaître que le choix du liquide à employer est, en raison même de son importance, des plus bornés, et que, tout bien pesé, il s'arrête, jusqu'ici du moins, à un liquide à peu près unique. C'est celui que la nature, fort heureusement, a mis partout à notre service. Je reviendrai, comme il convient, sur ce sujet; mais il importe d'abord d'étudier sous une tout autre face la question qui est l'objet principal de ce Chapitre.

§ II.

Il existe deux genres de théories des moteurs en général.

Trois choses très-distinctes et essentielles sont à considérer dans un moteur quelconque :

1° Une FORCE ou cause de mouvement qui détermine en définitive la puissance, l'activité de la machine sous *forme potentielle* lorsqu'elle est arrêtée, sous *forme effective* lorsqu'elle fonctionne. C'est cette force qui donne au moteur son nom générique; ainsi nous disons avec beaucoup de justesse : machine calorique, machine électromagnétique, etc.

2° Un corps intermédiaire moyennant lequel la force peut manifester son action, exercer sa puissance sur d'autres corps. C'est ce corps qui donne au moteur son nom spécifique; c'est ainsi que nous disons : machine à vapeur, à gaz, à éther, etc.

3° Un ensemble de pièces, les unes fixes, les autres mobiles, constituant un *organisme* et recueillant l'action de la force sur le corps intermédiaire. C'est cet ensemble qui fait

du moteur ce que nous appelons une *machine*, et dont les diverses formes constituent les variétés dans le genre et dans l'espèce. C'est ainsi que nous disons : machine à vapeur, *à détente fixe ou variable, avec ou sans condensation*, etc.

D'après cela, pour établir la théorie spécifique ou particulière d'un moteur, nous avons visiblement à remplir deux conditions tout à fait essentielles :

1° Il nous importe d'abord de connaître exactement tous les phénomènes auxquels donne lieu l'action de la force sur le corps qui sert d'intermédiaire. C'est ainsi que, pour édifier la théorie de la machine à vapeur, il est indispensable de connaître tous les résultats de l'action du calorique sur l'eau.

2° Ces phénomènes étant bien déterminés, nous avons à chercher à quels effets conduit leur réalisation, lorsque le corps soumis à l'action de la force se trouve renfermé dans un organisme spécial, capable de recueillir et de transmettre les effets dynamiques produits.

Il est clair qu'aucune théorie spéciale n'est possible avant que la première condition ait été remplie avec une approximation suffisante; mais supposons qu'elle le soit, supposons que nous ayons bien étudié les propriétés les plus saillantes du corps intermédiaire qui spécifie le moteur. Les procédés mêmes à l'aide desquels nous sommes forcés de faire cette étude nous montrent que la théorie spécifique que nous en tirerons peut s'établir de deux manières différentes. Que nous étudiions un corps à l'aide de l'expérience ou à l'aide de l'Analyse mathématique ou, comme c'est presque toujours le cas, à l'aide des deux à la fois, *cette étude se fait toujours en dehors du moteur lui-même, et indépendamment de toute forme spéciale d'application*. Cela posé :

1° On peut considérer l'organisme du moteur comme un

assemblage de pièces dénuées de propriétés physiques, et n'ayant, par suite, aucune action directe sur le corps qui sert d'intermédiaire à la force, comme un simple réceptacle mécanique de la somme des efforts que représente cette puissance motrice. On admet alors implicitement que le corps intermédiaire n'éprouve aucune modification dans les phénomènes qu'il produit, lorsqu'on le transporte ainsi du cabinet du physicien, ou de celui du mathématicien dans l'intérieur de la machine qu'il doit faire fonctionner. Pour le cas de la machine à vapeur, par exemple, on admet ainsi que la loi d'expansion du gaz aqueux reste toujours la même; on admet implicitement que le cylindre moteur est formé d'une matière *imperméable* au calorique, qu'il ne cède ou ne prend aucune chaleur à la vapeur pendant le travail, etc.

2° Considérant, au contraire, les choses comme elles sont en réalité, on peut chercher à tenir compte du rôle que jouent les diverses pièces du moteur, en vertu de leurs propriétés physiques. Aucun corps n'est imperméable au calorique, les métaux moins que tous les autres; le fer des cylindres, des pistons, etc., s'échauffe aux dépens de la vapeur ou par suite des frottements. Il y a donc lieu de s'occuper des modifications que ces nouveaux phénomènes introduisent dans les effets dynamiques du corps sur lequel agit le calorique; il y a lieu de voir si cette intervention est favorable ou défavorable, selon les conditions particulières de la construction, etc.

Bien que la première méthode, pour fonder une théorie, puisse à la rigueur reposer sur l'expérience au même titre que la seconde, il n'en est pas moins vrai que celle-ci a un caractère très-différent. Toutes deux peuvent affecter la forme analytique et expérimentale; mais la seconde a de plus une forme pratique, en ce sens que l'on y tient compte des conditions particulières que l'application à tel ou tel cas donné introduit

dans les théorèmes généraux qu'a pu édifier l'analyste ou le physicien : je désignerai sous le nom de *théorie pratique* les résultats obtenus ainsi, et le lecteur sera bientôt pénétré de la convenance de cette expression, bien qu'au premier abord, et pour beaucoup de personnes, ces deux mots semblent si contradictoires que l'on ne saurait les réunir sans contresens. Nous laisserons le nom de *théorie générique* au résultat final de la première méthode.

C'est d'après cette dernière qu'ont été établies, à peu près sans exception, toutes les théories, fausses ou justes en elles-mêmes, des divers moteurs caloriques. En ce qui concerne la machine à vapeur, par exemple, on ne s'est jamais, en aucune façon, préoccupé du mode d'intervention des parois des cylindres, etc., considérés comme réservoirs et distributeurs de chaleur. On s'est appuyé sur la non-conductibilité calorifique des gaz pour négliger complétement les pertes ou les bénéfices de chaleur qu'éprouve la vapeur pendant son passage par les cylindres. A peu d'exceptions près ([1]), c'est à peine si, dans les Traités les plus récents de Mécanique industrielle, quelques pages sont consacrées, en passant, à l'examen des erreurs que cette manière de procéder peut introduire dans l'estimation du rendement d'un moteur.

([1]) Je cite avec plaisir parmi ces exceptions le Mémoire de M. d'Hauthuille sur les machines à haute pression, qui a paru dans le premier *Bulletin de la Société industrielle de Marseille* (1872). L'auteur a parfaitement caractérisé, entre autres choses, le rôle que joue l'eau, mêlée à la vapeur, au moment de la condensation, et, bien qu'il n'ait pas fait de calculs ou d'expériences quant à la grandeur relative de ce rôle, il l'a du moins défini très-clairement.

Dans l'ordre expérimental, il a été fait divers bons travaux qui montrent sous une face ou une autre l'influence des parois. Il y a plus de vingt ans que l'amiral Pâris a insisté sur l'effet désastreux de l'eau mêlée à la vapeur, pendant la condensation. Je citerai aussi un beau travail de MM. Porter et Dwelshauvers-Déry, professeur distingué à l'Université de Liége (1862).

Qu'une théorie, rationnelle ou non d'ailleurs en elle-même, obtenue ainsi ne puisse être qu'approximative, que la théorie pratique ou *a posteriori* puisse seule conduire à des résultats exacts, c'est ce qui est évident par soi-même ; mais ce dont la plupart de mes lecteurs assurément seront étonnés, c'est de l'étendue des erreurs auxquelles peut, dans certains cas, conduire ce que nous avons nommé une *théorie générique*.

A peine ai-je besoin de dire que, si je m'exprime ainsi, ce n'est en aucune façon pour critiquer, dans le sens ordinaire du mot, ce qui a été produit jusqu'ici comme théories des moteurs caloriques. Les travaux de Clausius, de Rankine, de Zeuner, de Combes, etc., etc., sur ce sujet sont et resteront des œuvres mémorables dans l'histoire de la Science. Si, comme expérimentateur et comme analyste, je viens montrer aujourd'hui que ces œuvres demandent à être complétées, j'espère que, bien loin d'en affaiblir la valeur, je ne la mettrai que plus en relief.

§ III.

Étendue des erreurs possibles d'une théorie générique. Étude expérimentale et analytique des diverses machines à vapeur d'eau.

J'ai appelé *théorie générique* celle qu'on édifie en quelque sorte en dehors d'un moteur, c'est-à-dire sans tenir compte des propriétés physiques des pièces de l'organisme et de leur action sur le corps qui, soumis à la chaleur, donne le travail.

Comme question de principe, chacun sent à première vue qu'une pareille théorie ne saurait répondre à la vérité absolue ; mais on peut croire, et l'on a cru effectivement en général jusqu'ici, qu'il ne s'agit que d'une question de principe ;

on a admis que l'approximation obtenue par l'espèce de théorie dont je parle est plus que suffisante, non-seulement au point de vue de la construction du moteur, mais même à celui de la Science proprement dite.

Je vais, dans ce paragraphe, montrer à la fois, sous forme tout à fait pratique et expérimentale et sous forme d'analyse raisonnée, quels sont les écarts considérables qui existent entre les résultats donnés par les théories telles qu'on les a comprises et ceux qu'on relève directement en étudiant tel ou tel moteur thermique. C'est tout naturellement par la machine à vapeur que je commencerai notre examen : c'est le moteur qui a été le mieux étudié et qui restera encore longtemps le plus en usage. Un court aperçu historique sera ici à sa place avant toute discussion.

Il y a plus de trente ans que Combes, en étudiant avec soin une machine à vapeur dont le cylindre moteur était muni d'une chemise ou enveloppe à vapeur de Watt, avait reconnu qu'on avait un déchet de près de 20 pour 100 sur le travail produit, lorsque, au lieu de laisser la vapeur circuler d'abord dans l'enveloppe, on la conduisait directement à la boîte de distribution.

Dans l'état où se trouvaient nos connaissances en Physique à cette époque, le fait observé et constaté très-exactement par Combes demeurait sans explication rationnelle, et la plupart des ingénieurs se sont bornés à nier purement et simplement ce qu'ils ne pouvaient comprendre. En cette occasion du moins la routine, une fois par hasard, a eu un résultat utile. Sans se donner la peine de chercher si l'emploi de la chemise de Watt est ou non utile, la plupart des constructeurs l'ont maintenue uniquement parce qu'elle était reçue par l'usage depuis Watt.

En 1854, dès mes premières recherches sur les moteurs,

j'ai eu l'avantage de pouvoir répéter l'essai de mon vénérable ami Combes et d'étudier de très-près les phénomènes auxquels donne lieu l'enveloppe de Watt. J'ai constaté dès l'abord qu'une machine à double cylindre (système Woolf) de près de 100 chevaux, ou 7500 kilogrammètres de force, donnait jusqu'à 25 pour 100 de travail de plus ou de moins selon que la vapeur, à la pression de la chaudière, passait ou non dans l'enveloppe dont étaient pourvus les cylindres; et cela sans qu'il en coûtât un seul gramme de vapeur de plus ou de moins dans un cas que dans l'autre.

Il était pour moi évident que l'action de l'enveloppe ne consistait pas simplement à protéger contre le refroidissement externe la vapeur qui avait pénétré dans les cylindres. Le raisonnement le plus élémentaire disait que les pertes externes de chaleur devaient être bien plus grandes quand l'enveloppe, d'une surface beaucoup plus considérable que celle des cylindres, était remplie de vapeur et portée partout à 150 degrés, que quand elle était vide et demeurait à peine *tiède* à son pourtour. C'est en faisant ce raisonnement très-correct que Tredgold était arrivé à nier complétement l'efficacité de l'enveloppe à vapeur.

Les diagrammes relevés sur les cylindres à l'aide de l'indicateur Watt m'avaient d'ailleurs appris de suite que tout le surcroît de travail dû à l'action de l'enveloppe dérivait d'une modification radicale de la loi de détente de la vapeur. Pour un même accroissement de volume engendré par le mouvement des pistons, la chute de pression de la vapeur était bien moins rapide avec l'enveloppe que sans elle.

C'est en cherchant à me rendre compte de cette modification de la loi de détente et du surcroît de travail externe qui en est la conséquence que j'arrivai à constater pour la première fois expérimentalement un phénomène (bizarre alors)

déjà découvert analytiquement, à mon insu, par M. Clausius, à savoir que la vapeur d'eau qui se détend en donnant son travail maximum, mais sans recevoir de chaleur du dehors, se trouble, se condense en partie.

Je crus alors avoir trouvé la clef de l'action de l'enveloppe Watt. Je pensais que le trouble de la vapeur, que sa condensation partielle étaient empêchés par la chaleur cédée au moment de la détente par les parois des cylindres tenues à une température très-élevée par la vapeur de l'enveloppe. Dans de telles conditions, la pression de la vapeur doit naturellement tomber moins rapidement à mesure que le volume s'accroît. C'est cet ordre d'idées et d'interprétation que j'ai développé dans un Mémoire lu le 25 avril 1855 à la Société industrielle de Mulhouse.

En réalité, comme je le montrerai bientôt, je n'avais entrevu que l'une des faces du problème à résoudre. La question était bien plus complexe que je ne le pensais, et l'analyse expérimentale de la machine devait être poussée beaucoup plus loin encore, pour que la solution du problème pût être considérée comme atteinte définitivement. Je vis qu'il fallait étudier dans tous ses détails l'action des parois des cylindres, des pistons et de leurs tiges, que la machine fût ou non pourvue d'une enveloppe Watt. Déjà dans la première édition de cet Ouvrage et dans diverses autres publications bien antérieures, j'avais assez bien précisé le mode général de cette action. Un grand pas restait à faire ; mais il était à peu près impossible à un observateur seul de s'en acquitter : la moindre expérience sur une grande machine à vapeur, pour être concluante, pour embrasser les divers phénomènes variés et simultanés qui s'y présentent, exige la présence de trois observateurs au moins, doués d'une patience à toute épreuve et ne redoutant ni fatigue, ni peines physiques. Les détails que je donnerai con-

vaincront bientôt le lecteur qu'il n'y a nulle exagération dans mes expressions. Ainsi que je l'ai déjà dit ailleurs (tome I, livre I), c'est alors (1865-1870) que j'ai eu la satisfaction d'avoir pour aides et collaborateurs deux hommes d'un dévouement rare : d'abord M. Leloutre, l'un des professeurs distingués de l'École industrielle de Mulhouse, et puis, plus tard, un de ses élèves, M. Hallauer. Dans ces travaux faits en commun, chacun a apporté son genre d'aptitudes et de tendances spéciales, et il me serait fort difficile dans l'ensemble d'établir une part principale revenant à l'un de nous. Je me suis réservé surtout la tâche de coordonner les faits, de les expliquer et de les mettre en harmonie avec les principes de la Thermodynamique ; mais, en ce sens limité même, je me garde bien de tout accaparer. J'aurai toutefois à faire une exception à cette communauté de parts ; j'aurai à signaler un fait dont la constatation appartient en entier à M. Leloutre et constitue, le lecteur sera de mon avis à cet égard, une vraie découverte en Mécanique appliquée.

Pendant cette collaboration même et plus tard, quand des circonstances malheureuses eurent forcé M. Leloutre à quitter l'Alsace, M. Hallauer et M. Leloutre, chacun de son côté, ont publié divers Mémoires spéciaux très-intéressants, à la rédaction et à la partie littéraire desquels je n'ai pris aucune part, et auxquels je n'ai coopéré qu'à distance et au point de vue de la méthode scientifique d'expérience et d'analyse adoptée.

Dans la discussion suivante, je recourrai soit aux matériaux que nous avons rassemblés dans nos travaux faits en commun sur les machines de la maison Haussmann, Jordan, Hirn et Cie, soit à ceux que mes deux collaborateurs avaient obtenus en expérimentant sur d'autres moteurs, et qu'ils ont mis généreusement à ma disposition. Pour les détails des expé-

riences, pour les garanties d'exactitude qu'elles présentent, etc., je renverrai mes lecteurs aux travaux tout à fait spéciaux publiés par mes deux amis, soit ensemble, soit chacun de son côté. Je me suis d'ailleurs assez étendu en ce sens dès le commencement de cet Ouvrage pour n'avoir pas à y revenir.

Machine à vapeur saturée, sans enveloppe Watt.

Pour introduire de la méthode et de la clarté dans mon exposition, je vais d'abord raisonner au point de vue du principe de Physique pur et simple sur une machine à vapeur à un seul cylindre, sans enveloppe à vapeur, mais protégée autant que possible contre tout refroidissement externe par un manteau de matière isolante. Pour simplifier autant qu'il est possible les phénomènes, je supposerai que cette machine, à détente variable à volonté, soit pourvue de quatre tiroirs d'admission et d'échappement, de telle sorte que la vapeur qui se jette au condenseur n'ait rien de commun avec celle qui afflue de la chaudière. Tel est, en effet, le mode de construction des machines sur lesquelles nous avons fait nos expériences premières, construction absolument indispensable pour peu qu'on ait plus en vue le rendement économique de la machine que la simplicité et le bon marché de sa construction.

Pendant la première période de la course ascendante ou descendante, la partie du cylindre où commence le recul du piston est mise en rapport avec la vapeur de la chaudière; la pression qui s'y établit est d'autant plus approchée de celle de la chaudière que la machine est mieux construite (¹).

(¹) Je suppose implicitement que la valve d'admission est toute ouverte.

Pendant cette période de la course, la surface interne des couvercles du cylindre, celle des faces du piston et les parois du cylindre qui y répondent, se mettent nécessairement à la température de la vapeur, et celle-ci se condense jusqu'à ce que cette condition soit remplie. Au bout d'une certaine course du piston, la communication avec la chaudière est coupée, et la détente commence, c'est-à-dire que la vapeur croît en volume et diminue en pression. Dès ce moment, elle se refroidit plus ou moins rapidement, et elle enlève par conséquent de la chaleur aux parties métalliques qui viennent d'être échauffées pendant l'afflux de la chaudière. Lorsque le piston a avancé suffisamment, la vapeur se trouve non-seulement en contact avec celle des parois qui ont été échauffées pendant la course actuelle, mais encore avec celle de l'autre extrémité qui l'avait été pendant la course précédente, et auxquelles elle enlève aussi de la chaleur. Lorsque le piston est arrivé au bout de sa course, la vapeur qui le poussait se jette au condenseur; pendant cette nouvelle détente, beaucoup plus considérable, elle enlève donc de la chaleur à toute la surface qu'elle *voit*.

D'après ce qui vient d'être dit, il est clair qu'à chaque coup de piston et pendant la période d'admission c'est une partie de la vapeur arrivant de la chaudière qui est employée à réparer les pertes continues de chaleur que subissent les parois internes pendant la détente et la condensation, ainsi que celles que subit le cylindre à sa surface externe. Le principe ici énoncé est évident; la discussion ne peut porter que sur la grandeur de ces pertes et par conséquent sur la quantité de vapeur qui se condense pendant l'admission pour les réparer.

Jusqu'ici on ne s'en est, en aucune façon, préoccupé. Nous allons voir s'il est permis de procéder ainsi.

Dans plusieurs de mes travaux, dont quelques-uns remontent à près de dix-huit années, j'ai montré que la quantité de vapeur qui se condense dans le cylindre pendant l'admission, pour subvenir aux dépenses ultérieures de chaleur des parois, peut s'élever jusqu'à 40 pour 100! Je vais citer maintenant les résultats de travaux tout récents et exécutés avec toute la rigueur désirable, qui conduisent absolument aux mêmes conclusions.

1° Une machine dont le cylindre a $0^{m},51$ de diamètre et le piston $1^{m},06$ de course, et faisant 55 tours par minute, dépense $0^{kg},1122$ de vapeur et d'eau vésiculaire par coup de piston. D'après une expérience calorimétrique faite sur la vapeur prise au tuyau de jonction entre la chaudière et le cylindre, la proportion de cette eau en poudre entraînée est $4\frac{1}{2}$ pour 100, soit de $0^{kg},005049$ par coup de piston. La dépense en vapeur est donc

$$N = 0,1122 - 0,005049 = 0^{kg},10715$$

par coup de piston.

La pression de la vapeur dans le cylindre pendant l'admission est 51 550 kilogrammes. Le volume total offert à la vapeur pendant l'admission est $0^{mc},015885$. A une pression de 48 690 kilogrammes et à 150 degrés le poids du mètre cube de vapeur est de $2^{kg},59808$. A notre pression 51 550 kilogrammes, il est donc, à bien peu près [1],

$$2,59808\left(\frac{51550}{48690}\right)^{\frac{1}{1,0646}} = 2^{kg},73450.$$

La dépense de vapeur serait donc

$$m = 2,73450 . 0,015885 - 0,0013 = 0^{kg},04214$$

---

[1] Loi de Zeuner.

par coup de piston, *s'il ne s'opérait aucune condensation* et si le piston est parfaitement hermétique : je montrerai bientôt que cette dernière condition était bien remplie. Le poids $0^{kg},0013$ que je retranche est celui de la vapeur qui restait dans le cylindre au moment où l'admission commençait. On a par suite

$$n = 0,10715 - 0,04214 = 0,06501$$

pour la quantité de vapeur qui se condense pendant l'admission, c'est-à-dire plus de 60 pour 100 de la quantité totale dépensée!

2° Avant de discuter et d'expliquer ces nombres, je cite une autre expérience faite sur une machine de bien plus grandes dimensions. Le diamètre du cylindre est de $0^{m},605$; la course totale $1^{m},702$. Le nombre de coups de piston par seconde est 1 à fort peu près. La dépense par coup de piston s'élève à $0^{kg},37318$ (vapeur et eau en poussière). La quantité d'eau entraînée ainsi en poudre s'élève à 1 pour 100, soit à $0^{kg},003712$ par coup de piston. La dépense réelle en vapeur est, par suite, $0,37318 - 0,003712 = 0,369468$.

La pression dans le cylindre pendant l'admission est 37773 kilogrammes, d'où $t_0 = 140°,78$. Le volume total offert à la vapeur est $0^{mc},1259$; la densité de la vapeur est $2^{kg},04209$ à $140°,78$. Si, pendant l'admission, il ne se condensait pas de vapeur, la dépense serait, par suite,

$$m_0 = 0^{kg},2571.$$

En réalité elle est $0^{kg},36947$. Il se condense donc

$$(0,36947 - 0,2571) : 0,36947 = 0,304,$$

soit 30 pour 100.

Je pourrais singulièrement multiplier les exemples de ce genre. Tous conduisent aux mêmes résultats généraux. Les deux précédents suffisent pour nous montrer jusqu'à l'évidence à quel degré s'élève l'action des parois sur la vapeur qui pénètre dans les cylindres, pour nous montrer à quel degré seraient fausses les valeurs des dépenses de vapeur qu'on obtiendrait en ne tenant point compte de cette action et en calculant la dépense d'après le volume engendré et les espaces nuisibles offerts à la vapeur dans telle ou telle condition de détente. En discutant à fond les résultats présentés précédemment, je vais montrer que ces erreurs sur la dépense de vapeur s'étendraient aussi à l'évaluation du travail.

Voyons si la vapeur condensée pendant l'admission répond bien réellement : 1° au travail produit par la détente; 2° au refroidissement externe du cylindre; 3° au refroidissement interne du cylindre pendant que la vapeur se jette au condenseur.

Nous avons vu (tome I) que l'équation

$$dQ = Mc\,dT + d(mr) - \frac{mr}{T}\,dT$$

nous donne la relation qui existe à chaque instant entre la quantité élémentaire dQ de chaleur qu'on ajoute ou soustrait à une masse M de liquide et de vapeur saturés, et les valeurs qu'ont à chaque instant la masse m de vapeur, la température absolue T, la chaleur d'évaporation r et la capacité calorifique vulgaire c du liquide.

Quelle que soit la profondeur des couches métalliques du corps du cylindre, du piston, etc., qui à chaque coup de piston s'échauffent aux dépens de la vapeur pendant l'admission et cèdent ensuite la chaleur reçue à la vapeur qui se détend, qui se condense, etc., nous pouvons toujours repré-

senter par un poids convenable μ d'eau, échauffée à la température T et éprouvant la variation dT, la masse *absolument inconnue* des parois qui concourent aux phénomènes thermiques. Nous pouvons en un mot écrire, pour la quantité de chaleur à chaque instant cédée par les parois pendant la détente,

$$dQ = -\mu c dT,$$

ce qui nous donne

$$-\mu c dT = Mc dT + d.mr - \frac{mr}{T} dT.$$

En divisant les deux membres par T, on a

$$-(M+\mu)\frac{c dT}{T} = \frac{d.mr}{T} - \frac{mr}{T^2} dT = d\frac{mr}{T}$$

et par conséquent

$$-(M+\mu)\int c\frac{dT}{T} = \frac{mr}{T} + \text{const.}$$

Nous savons que, quant à l'eau, la valeur de c ne croît que très-lentement avec la température; et nous pouvons avec une approximation suffisante poser $c = \text{const.}$, en prenant ensuite pour cette somme la valeur moyenne entre T_0 et T_1 : il vient ainsi

$$(M+\mu)c_m \log\frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}.$$

Comme, dans ce genre d'expériences, les diagrammes relevés à l'aide de l'indicateur Watt font connaître exactement la pression initiale et la pression finale de la vapeur dans le cylindre, nous connaissons de fait T_0, T_1, m_0, m_1, r_0, r_1. De plus M nous est donné directement par la mesure de la dépense totale de la chaudière pour un nombre de coups de piston connu. Le problème est donc complétement résolu, en ce qui concerne μ.

Dans la première expérience citée plus haut, nous avions pour pression initiale dans le cylindre 51550 kilogrammes : cette pression répond à 152°,14. La pression finale, celle qui reste à la vapeur quand le piston est arrivé au bout de sa course, était 5010 kilogrammes, pression qui répond à 80°,94. A l'aide de ces températures, on trouve

$$T_0 = (272,85 + 152,14) = 424^{\circ},99, \quad r_0 = 499^{cal},24,$$
$$T_1 = (272,85 + 80,95) = 353,8, \quad r_1 = 549,95.$$

Nous avons déjà déterminé γ_0; sa valeur était $2^{kg},7345$. A la pression 5010 kilogrammes et à 80°,95, on a très-sensiblement $\gamma_1 = 0,305984$. Le volume *offert* à la vapeur par le cylindre était $0^{mc},21837$. On a, par suite

$$m_1 = 0,21837 . 0,305984 - 0,0013 = 0,06552.$$

Nous avions pour m_0 le poids 0,04214. Il vient donc enfin

$$(M + \mu) c_m \log \frac{424,99}{353,80} = \frac{0,06552 . 549,95}{353,8} - \frac{0,04214 . 499,24}{424,99}.$$

Entre 152°,14 et 80°,95 la valeur moyenne de c est 1,00776. On obtient ainsi, tous calculs faits,

$$M + \mu = 0^{kg},28331.$$

Posant $M = 0,1122$, il reste pour μ la valeur $0^{kg},172517$: c'est, d'après nos définitions, le poids d'eau que représente, pour chaque coup de piston, le métal des parois. La provision de chaleur cédée à la vapeur pendant la détente est, indépendamment de toute définition,

$$Q = 0,17111 . 1,00776 (152,14 - 80,95) = 12^{cal},27.$$

Il nous est maintenant facile de passer ce nombre au contrôle de l'expérience et de constater si la vapeur que nous disons s'être condensée pendant l'admission pour subvenir à la chaleur que prend aux parois la vapeur qui se détend et qui ensuite se jette au condenseur, si cette vapeur, disons-nous, ne s'est pas échappée en fuites entre les parois et le piston.

La valeur du travail dû à la détente est, d'après les éléments mêmes de la Thermodynamique, égal au produit de l'équivalent mécanique par la différence entre les valeurs initiales et finales des sommes U_0 et U_1, augmentées de la quantité de chaleur ajoutée pendant la détente. En un mot, on a

$$F = 425[Q \pm (U_1 - U_0)], \quad \text{ou} \quad AF = U_1 - U_0 + Q.$$

L'expression théorique des deux termes U_0 et U_1 est, comme nous l'avons déjà vu à plusieurs reprises,

$$U_0 = M\int_0^{t_0} c\,dt + m_0\rho_0,$$

$$U_1 = M\int_0^{t_1} c\,dt + m_1\rho_1.$$

Il vient, par conséquent,

$$AF = Q \pm M(q_1 - q_0) + m_1\rho_1 - m_0\rho_0.$$

Au cas particulier

$$m_0 = 0{,}04214, \quad q_0 = 153{,}65, \quad \rho_0 = 455^{\text{cal}}{,}05,$$
$$m_1 = 0{,}06552, \quad q_1 = 81{,}24, \quad \rho_1 = 511{,}45;$$

d'où il résulte

$$AF = 12^{\text{cal}}{,}27 \pm (42^{\text{cal}}{,}62 - 36^{\text{cal}}{,}42);$$

et, comme la somme U_1 est plus grande que U_0, il est clair que AF se trouve diminué et que $(U_1 - U_0)$ doit être pris négativement. Il reste ainsi

$$AF = 6^{cal},2.$$

La valeur de AF calculée directement, d'après la surface des diagrammes, était

$$AF = 5^{cal},7.$$

Il est, je pense, impossible de désirer un accord plus parfait entre des nombres obtenus de deux façons aussi différentes. Nous pouvons légitimement conclure de là que les fuites entre le piston et les parois du cylindre étaient presque insensibles, et que, par conséquent, la quantité $0^{kg},06501$ que nous avons trouvée dépensée de plus que ne le supposait le volume offert pendant l'admission, que cette quantité, dis-je, est due bien réellement à une condensation contre les parois.

Poursuivons notre analyse, et voyons si la chaleur cédée aux parois par cette masse de vapeur $0^{kg},06501$ est employée tout entière à chauffer la vapeur et l'eau pendant la détente.

Désignons par R_c le nombre de calories enlevées aux parois par la vapeur pendant qu'elle se détend dans le cylindre en se précipitant dans le condenseur.

La condensation de la masse 0,06501 pendant l'admission se fait sous la pression constante 51550 kilogrammes. La chaleur rendue est donc le produit de ce nombre $0^{kg},06501$ par la chaleur d'évaporation r répondant à 51550 ou par $499^{cal},24$. Cette quantité de chaleur est évidemment égale à la somme de celle qu'a coûté la détente et de celle qu'enlève la vapeur avant d'entrer au condenseur. En nous rappelant que le cylindre perdait extérieurement $1^{cal},25$ et que

le frottement du piston développait $0^{cal},4$, nous avons, par suite,

$$(0,06501 . 499^{cal},24 - R_c - 1,25 + 0,4) = 12,27,$$

d'où

$$R_c = 19^{cal},34.$$

La quantité de chaleur envoyée à chaque coup de piston, en pure perte, au condenseur par le refroidissement des parois dépasse donc de $(19 - 12,37)$ ou $6^{cal},8$ celle qui est cédée aussi par les parois, et sous forme utile, à la vapeur qui se détend en donnant du travail ! La quantité de chaleur dépensée dans la chaudière est

$$(0,1122 - 0,1122.0,045)(606,5 + 0,305 . 152,14) \\ + 0,1122 . 0,045 . 152,14 = 70^{cal},73.$$

Ainsi, par suite de l'action des parois $\frac{12,27}{70,73}$ ou environ 18 pour 100 de la totalité de chaleur disponible, $70^{cal},73$ sont employés utilement pendant la détente à augmenter le travail, tandis que $\frac{19}{70,73}$ ou plus de 27 pour 100 sont sacrifiés en pure perte et donnés à la vapeur au moment où elle quitte le cylindre !

Analysons de la même manière les résultats donnés par la seconde machine que j'ai citée. L'exemple que je vais prendre est particulièrement digne d'attention et de confiance : 1° parce que l'expérience a été faite sur une machine travaillant habituellement avec vapeur surchauffée et permettant, par suite, une comparaison précise entre les effets de la vapeur saturée et ceux de la vapeur surchauffée ; 2° parce que le travail a été mesuré tout à la fois à l'aide de l'indicateur Watt et d'un

dynamomètre de flexion [1] placé sur le balancier, et que cette mesure présente, par suite, toutes les garanties possibles d'exactitude. Le travail a été évalué pour les deux faces du piston : c'est la moyenne obtenue qui forme la base de la discussion suivante.

La machine consommait $M = 0^{kg},3732$ par coup de piston de vapeur et d'eau entraînée : d'après une mesure précise, cette eau s'élevait à peine à 1 pour 100 ; la dépense en vapeur saturée était donc $0^{kg},369468$. La pression de la vapeur dans le cylindre à la fin de l'admission était de 37 773 kilogrammes, ce qui répond à $140^{\circ},78$. La pression à la fin de la détente était de 9701 kilogrammes, ce qui répond à $98^{\circ},24$.

Les valeurs de r, $\mathrm{AP}u$, ρ, q, γ sont, à ces températures,

$$\begin{array}{lll} T_0 = 413^{\circ},63, & r_0 = 513^{cal},76, & q_0 = 142^{cal},01, \\ \mathrm{AP}u = 43,434, & \rho_0 = 470,33, & \gamma_0 = 2^{kg},04209, \\ T_1 = 321^{\circ},09, & r_1 = 537^{cal},74, & q_1 = 98^{cal},72, \\ \mathrm{AP}u = 40,041, & \rho_1 = 497,7, & \gamma_1 = 0^{kg},56974. \end{array}$$

L'espace ou volume offert pendant l'admission était $0^{mc},1259$. Le poids de vapeur présent était donc

$$m_0 = 0,1259 \,.\, 2,04209 = 0^{kg},2571.$$

Il résulte de là qu'il se condensait pendant l'admission

$$0,369468 - 0,2571 = 0,112368,$$

c'est-à-dire plus de 30 pour 100 de la vapeur admise!

Le volume offert à la vapeur à la fin de la détente était $0^{mc},49$. Le poids final de la vapeur s'élevait, par suite, à

$$m_1 = 0,49 \,.\, 0,56974 = 0,27917.$$

Ce poids s'accroît donc notablement.

---

[1] *Voir* les *Bulletins de la Société industrielle de Mulhouse*, 1873.

A l'aide des données précédentes, notre équation générale

$$(M + \mu)c_m \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}$$

devient

$$(0,3732 + \mu)c_m \log \frac{413,63}{371,09}$$
$$= \frac{0,27917.537,74}{371,09} - \frac{0,2571.513,76}{413,63}.$$

En écrivant pour c_m la valeur moyenne $\frac{142^{cal},01 + 98^{cal},72}{140^{\circ},78 + 98^{\circ},24}$ ou 1,00715, et résolvant par rapport à μ, on trouve

$$\mu = 0^{kg},4063043;$$

d'où il résulte

$$0,4063043(142,01 - 98,72) = 17^{cal},59$$

pour la quantité de chaleur qu'à chaque coup de piston les parois cèdent à la vapeur pendant la détente. Voyons ce qui, sur ces $17^{cal},59$, est utilisé en travail.

La somme initiale U_0 et la somme finale U_1 ont ici pour valeur

$$U_0 = \overset{cal}{142,01}.\overset{kg}{0,3732} + 470,33.0,2571 = \overset{cal}{173,92},$$
$$U_1 = 98,72.0,3732 + 497,7.0,27917 = 175,79$$

L'accroissement δU est donc

$$175,79 - 173,92 = 1^{cal},87,$$

et, comme notre provision de chaleur 17,59 sert à produire cet accroissement et le travail de détente, on a

$$AF = 17,59 - 1,87 = 15,72.$$

La valeur trouvée directement à l'aide des diagrammes s'élevait à $15^{cal},84$.

Il n'est encore pas possible d'avoir un plus bel accord entre deux nombres trouvés par des voies aussi différentes. Cherchons maintenant aussi la valeur de R_c, c'est-à-dire la quantité de chaleur que la vapeur prenait aux parois au moment où elle se jetait au condenseur.

Nous avons trouvé qu'il se condensait pendant l'admission $0^{kg},112368$ par coup de piston. La chaleur cédée ainsi aux parois est donc

$$513,76 . 0,112368 = 57^{cal},73.$$

Cette chaleur, diminuée de la somme $17,59 + 1,06$ que les parois cèdent à la vapeur qui se détend et de la perte externe du cylindre, est visiblement celle qu'emporte la vapeur au condenseur, et il vient

$$R_c = 57,73 - 18^{cal},65 = 39,08.$$

Ainsi, dans cette machine, la quantité considérable de 39 calories était sacrifiée en pure perte.

Tout ce qui précède nous montre surabondamment à quels résultats inexacts on arrivera si l'on ne tient pas compte de l'influence des parois. Une théorie générique telle que celles qu'on a édifiées jusqu'ici nous donnerait, en effet, pour les exemples cités :

1° Une erreur de 30 à 60 pour 100 dans l'évaluation *a priori* de la dépense en vapeur ;

2° Une erreur considérable sur la grandeur du travail fourni par la détente, puisqu'on supposerait que l'expansion a lieu sans addition de chaleur ;

3° Enfin une erreur encore plus considérable sur l'emploi même de la chaleur disponible, puisqu'on ne tiendrait nul

compte de la chaleur cédée à la vapeur au moment de la condensation.

De tels résultats tranchent si étrangement sur tout ce qui avait été admis jusqu'ici, qu'il convient, je pense, de les expliquer dès à présent et de montrer que, fort loin d'être bizarres, d'être en opposition avec les lois connues de la transmission de la chaleur, ils sont, au contraire, fort naturels et en harmonie parfaite avec ces lois.

Le peu de personnes qui, en faisant la théorie de la machine à vapeur, se sont occupées en passant de l'influence thermique des parois, et celles, en très-grand nombre au contraire, avec lesquelles j'ai eu occasion de discuter verbalement cette question, ont cherché à nier cette influence en disant que la durée du phénomène de l'admission de la vapeur, celle de la détente, celle de l'expulsion au condenseur, sont trop courtes pour que l'échange de chaleur entre le métal et le gaz aqueux puisse se manifester ostensiblement à l'observation même la plus précise. Les gaz, dit-on, sont les plus mauvais des conducteurs connus du calorique ; de plus, ils sont diathermanes à un haut degré, c'est-à-dire que la chaleur rayonnante qui les frappe n'est absorbée par eux qu'en petite proportion. Comment un phénomène de refroidissement ou de réchauffement de quelque importance pourrait-il avoir lieu en un temps qui quelquefois ne s'élève pas à $\frac{1}{10}$ de seconde ?

L'espèce d'objection précédente est la seule qui ait un caractère scientifique ; mais elle n'est que spécieuse. Il est bien facile de la réfuter.

Nous avons affaire, il est vrai, à un gaz; mais ce gaz est à l'état de saturation : le liquide qui l'a produit et qui peut s'y trouver mêlé est lui-même à l'état de saturation. En d'autres termes, les deux corps mêlés sont à un état d'équilibre

moléculaire tel, qu'on ne peut enlever de chaleur à l'un ou en ajouter à l'autre sans qu'une portion du premier ne se résolve en liquide ou sans qu'une portion du second ne se réduise en gaz. Le changement partiel d'état qu'occasionne ainsi une soustraction ou une addition de calorique n'a nullement lieu parce que toute la masse présente perd ou reçoit de la chaleur, mais seulement parce que toutes les parties en rapport immédiat avec la source de froid ou de chaleur perdent ou reçoivent. Le changement de température qui, pendant ces phénomènes, peut avoir lieu dans toute la masse n'est dû qu'au changement de pression occasionné par une condensation ou une évaporation partielle ; il n'est dû qu'à une détente ou à une compression de la masse totale. C'est sur ces faits élémentaires que repose une des propositions les plus importantes de la Physique appliquée aux moteurs à vapeur, à savoir : que, quand une vapeur est introduite dans un réservoir de dimensions invariables dont les parois n'ont pas partout la même température, la tension finale de la vapeur est toujours celle qui répond à la température la plus basse. La rapidité avec laquelle la masse entière arrive à cette tension minima dépend naturellement de l'étendue et de la conductibilité des parois qui possèdent la température minima ; mais cette rapidité est toujours en quelque sorte infinie par rapport à celle avec laquelle a lieu un changement de température et de pression qui se fait dans une masse gazeuse par propagation successive de chaleur. C'est sur la proposition précédente, ou pour mieux dire, c'est sur les faits d'où elle dérive que repose la possibilité même des fonctions du condenseur, l'une des plus admirables parmi les nombreuses inventions qu'a produites le génie de Watt.

L'eau d'injection du condenseur peut, on le sait, être remplacée par des surfaces métalliques froides suffisamment éten-

dues ; et lorsque ces surfaces sont bien nettes et décapées ([1]), il n'est nullement nécessaire que leur étendue soit aussi considérable qu'on pourrait le croire. Lorsqu'une machine à vapeur est peu chargée ou marche à vide, on peut supprimer totalement l'injection pendant un certain temps sans que le vide en souffre. La vapeur, en petite quantité relative, qui afflue au condenseur se liquéfie instantanément contre les parois métalliques tenues froides par l'eau de la bâche.

C'est sur l'ensemble des faits que je viens de développer ou plutôt de rappeler, car ils sont connus de tout le monde, que repose maintenant l'explication correcte et naturelle de l'influence thermique des parois métalliques dans la machine à vapeur.

Pendant la période d'admission, la vapeur qui afflue de la chaudière se trouve dans le cylindre en contact avec des parois parfaitement décapées qui ont toujours et nécessairement une température inférieure à celle du gaz aqueux. La vapeur se condense donc contre elles par contact immédiat et non pas parce que toute sa masse se refroidit : sa pression, en conséquence, tend à baisser ; mais, si les conduites et les lumières ont assez de section, la vapeur peut affluer assez vite pour que cet abaissement devienne peu considérable, en dépit de l'accroissement rapide du volume engendré par le mouvement du piston et en dépit de la condensation partielle.

Lorsque l'afflux de la vapeur est coupé, les parois se trouvent donc recouvertes d'une couche d'eau plus ou moins

---

([1]) Cette condition est essentielle. Si les condenseurs à *grande surface* ont échoué jusqu'ici en pratique, c'est uniquement parce que les graisses qu'entraîne la vapeur couvrent bientôt les surfaces métalliques d'une couche isolante et réduisent de fait considérablement la surface condensante.

considérable. Lorsque la détente commence et que, par conséquent, la pression diminue, cette eau se met à bouillir vivement aux dépens de la chaleur que viennent de recevoir les parois pendant l'admission : il se produit donc plus de vapeur; mais en même temps que la masse de vapeur, dont la pression diminue rapidement, *se trouble,* la quantité présente diminue. D'un autre côté, il est visible que le milieu du cylindre, c'est-à-dire la partie la plus éloignée des deux extrémités où se fait l'afflux de la vapeur, est nécessairement à une température inférieure à celle de ces extrémités : lorsque le piston est arrivé au milieu, ou l'a franchi, il peut donc se condenser de la vapeur contre ces parois médianes, et la masse diminue par cette nouvelle cause. La masse totale de vapeur présente dépend évidemment de la grandeur relative de ces deux effets contraires; elle diminue ou s'accroît pendant le cours de la détente selon que l'évaporation qui se fait sur les parois est plus grande ou plus petite que la condensation due à l'acte même de la détente et au refroidissement sur les parois médianes; mais, quel que soit celui de ces effets qui prédomine, les changements de température qui y sont relatifs relèvent visiblement en partie de l'intervention des parois. Celle-ci se fait par un acte de contact direct, et nullement par une propagation de chaleur de proche en proche dans la masse totale de vapeur.

Lorsque la détente est terminée et que le tiroir d'échappement s'ouvre, la pression de la vapeur dans le cylindre s'abaisse instantanément. L'eau qui peut encore tapisser les parois du cylindre possède, ainsi que ces parois mêmes, une température de beaucoup supérieure à celle du condenseur : elle entre donc en ébullition et s'empare rapidement de la chaleur des parois. Cette cession de chaleur, dont nous avons désigné la valeur par R_c, dérive donc enfin encore d'un

effet de contact direct et non d'un effet de propagation calorifique de proche en proche dans la vapeur.

Je viens de décrire et d'expliquer le mode d'action le plus simple des parois. Nous allons bientôt rencontrer des phénomènes bien plus complexes; mais, si j'ai réussi à m'énoncer clairement, le lecteur, bien loin de s'étonner désormais de la grandeur et de la rapidité de l'influence thermique des parois, s'étonnera, au contraire, qu'on ait aussi longtemps passé outre dans les diverses théories qu'on a édifiées pour traduire sous forme numérique l'ensemble des phénomènes que présente la machine à vapeur. Ce qui, toutefois, d'un autre côté, a dû étonner le lecteur, et ce qui le satisfera de plus en plus, c'est la manière admirable avec laquelle les principes et les équations fondamentales de la Thermodynamique nous permettent d'analyser ces phénomènes, lorsqu'en appliquant ces équations nous avons sans cesse en vue la réalité des choses, lorsqu'en un mot nous savons rester toujours physiciens au lieu de faire de l'Algèbre quand même.

Machine à vapeur à enveloppe ou chemise à vapeur.

J'ai dit que nous venons d'examiner le cas le plus simple de l'influence des parois. Le lecteur va en juger. Je passe à l'étude de l'influence de l'enveloppe ou chemise de vapeur Watt. C'est elle qui a servi de point de départ, de cause première à toutes mes recherches expérimentales sur l'effet des parois. J'ai fait déjà partiellement l'historique de ce perfectionnement, dû bien plutôt à l'instinct de Mécanique physique qu'à un raisonnement scientifique quelconque, chez l'homme de génie que nous pouvons à bon droit considérer comme le créateur réel de la machine à vapeur. Ainsi que je l'ai dit, l'utilité de l'enveloppe a été alternativement niée et

soutenue sans qu'il fût possible, pendant bien longtemps, d'assigner de raisons positives pour ou contre telle ou telle manière de voir. Sans entrer dans aucune discussion *a priori*, basée sur les anciens errements, examinons les faits purs et simples.

La première machine que j'ai citée comme exemple consommait $0^{kg},140971$ de vapeur par heure pour chaque kilogrammètre par seconde de travail produit, soit $10^{kg},5728$ de vapeur par heure et par cheval de 75 kilogrammètres. Une autre machine, sous tous les rapports rigoureusement semblable en dimension, en vitesse, en détente, en pression, etc., et ne différant de la précédente que par l'enveloppe à vapeur qu'elle avait de plus, ne consommait que $0^{kg},107489$ de vapeur par heure et par kilogrammètre, soit $8^{kg},0617$ par cheval et par heure. En d'autres termes, à égalité de travail produit, la seconde consommait près de 24 pour 100 de vapeur de moins que la première. Et, chose essentielle à faire ressortir, cette économie ne dérivait point d'une diminution dans la dépense de vapeur en un temps donné, mais d'un accroissement dans le travail fourni. Nous avons vu que la première dépensait $0^{kg},1122$ de vapeur par coup de piston avec une pression de 51550 kilogrammes; la seconde dépensait $0^{kg},1253$, un tant soit peu plus, la pression étant 52 240 kilogrammes, un tant soit peu plus forte aussi. Cette économie dérivait exclusivement d'un surcroît de travail donné par la détente, sous l'influence de l'enveloppe : dans un cas, en effet, les diagrammes constataient $2417^{kgm},4$ par coup de piston pour le travail de la détente; dans l'autre cas, ils nous donnaient 3317 kilogrammètres.

Analysons de plus près les phénomènes, pour voir si effectivement ce travail en sus est en rapport avec la chaleur rendue par les parois pendant l'acte de la détente.

Reprenons l'équation fondamentale à laquelle nous sommes arrivés (page 26)

$$(M + \mu) c_{,n} \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}.$$

Dans l'expérience faite sur la machine à enveloppe, on avait $0^{kg},1253$ pour la dépense par coup de piston, en vapeur et en eau en poussière. Sur cette quantité un poids de $0^{kg},0048$ se déposait dans l'enveloppe et était reçu dans un récipient spécial. Il ne pénétrait donc dans le cylindre que

$$M = 0^{kg},1253 - 0^{kg},0048 = 0^{kg},1205.$$

La pression pendant l'admission était dans le cylindre $P_0 = 52240$, ce qui répond à une température de $152^{\circ},64$. A cette pression et à cette température, la densité de la vapeur est $\gamma_0 = 2^{kg},76908$. Le volume offert à la vapeur par le cylindre était $0^{mc},024$. On a donc

$$m_0 = 2,76908 . 0,024 = 0^{kg},066458$$

pour le poids de la vapeur qui se trouve dans le cylindre au moment où la détente commence. Le poids de la vapeur qui restait dans le cylindre après la condensation était à chaque fois $0^{kg},002$. La vapeur reçue par coup de piston était donc

$$m_0 = 0,066458 - 0,002 = 0,064458.$$

Nous voyons déjà que la condensation dans le cylindre pendant l'admission était bien moindre avec enveloppe que sans enveloppe. Nous avons en effet ici, pour le poids de vapeur condensée,

$$0,1205 - 0,064458 = 0,05604,$$

soit

$$\frac{0,05592}{0,1205} = 0,46 \quad \text{ou} \quad 46 \text{ pour } 100$$

au lieu de 60 pour 100.

A la fin de la course, la pression était de 8020 kilogrammes au lieu de 5010 kilogrammes que nous avions sans l'enveloppe; en d'autres termes, elle était de

$$\frac{8020 - 5010}{8020} = 0,37 \quad \text{ou} \quad 37 \text{ pour } 100$$

plus forte dans un cas que dans l'autre. A cette pression répond une température de 93°, 066 et une densité de

$$\gamma_1 = 0,476582.$$

Le volume total offert à la vapeur était $0^{mc},2184$. Le poids de vapeur à la fin de la course était donc

$$m_1 = 0,476582 . 0,2184 - 0,002 = 0^{kg},10209.$$

Avec la machine sans enveloppe, ce poids ne s'élevait qu'à 0,06573; il était de près de 37 pour 100 plus faible.

Nous avons ici pour les autres termes de notre équation

$$\begin{array}{lll}
T_0 = 425^\circ,49, & r_0 = 498^{cal},884, & APu = 44^{cal},266, \\
q_0 = 153,64, & \rho_0 = 498,884 - 44,266 = 454^{cal},618, & \\
T_1 = 365^\circ,92, & r_1 = 541,404, & APu = 39,596, \\
q_1 = 93,512, & & \rho_1 = 501,808.
\end{array}$$

Ces deux valeurs de q nous donnent

$$c_m = \frac{153,64 + 93,51}{152,64 + 93,07} = 1,0059$$

pour la valeur moyenne de c entre 152°,64 et 93°,07. Il vient

donc

$$(M + \mu)1,0059 \log\left(\frac{425,487}{365,92}\right)$$
$$= \frac{0,10209.541,404}{365,92} - \frac{0,064458.498,88}{425,49},$$
$$(M + \mu)0,1517172 = 0,1510509 - 0,0757201,$$

d'où

$$\mu = 0,4978 - 0,1205 = 0,3773.$$

D'après nos définitions, m représente comme plus haut la valeur en eau de la masse des parois métalliques en action à chaque coup de piston, et, comme ci-dessus aussi, en dehors de toute définition, la chaleur totale cédée par les parois à la vapeur qui se détend a pour valeur

$$\mu(q_0 - q_1) = 0,376021(153,64 - 93,51) = 22^{cal},73.$$

Il est clair que, comme dans le cas de la machine sans enveloppe, cette chaleur diminuée de la différence des sommes initiales et finales U_0 et U_1 exprime ce qui a été employé pendant la détente; nous avons ici

$$U_0 = 0,1205.153,64 + 0,064458.454,72 = 47^{cal},873,$$
$$U_1 = 0,1205.\ 93,51 + 0,10209\ .\ 501,81 = 62^{cal},498.$$

On a donc

$$AF = 22^{cal},7 - (62,498 - 47,873) = 8^{cal},07.$$

D'après la moyenne de plus de 50 diagrammes, M. Hallauer avait trouvé $AF = 7^{cal},92$. Nous avons donc ici encore une très-belle concordance entre les données de l'expérience et celles auxquelles conduisent les équations de la Thermodynamique.

Continuons notre analyse. Nous avons dit que la dépense

totale de vapeur et d'eau par coup de piston s'élevait à $0^{kg},1253$. D'après une expérience calorimétrique faite sur la vapeur arrivant au cylindre, on a reconnu qu'elle entraînait environ 5 pour 100 d'eau. La dépense en vapeur était donc $0,1253.0,95 = 0^{kg},119035$. D'après l'espace offert à la vapeur par le cylindre, la quantité restée en vapeur au moment où commence la détente s'élevait seulement à $0^{kg},064458$. Il se condensait donc, tant dans l'enveloppe que dans le cylindre,

$$0,119035 - 0,064458 = 0,054577.$$

En désignant, comme nous l'avons déjà fait, par R_c la quantité de chaleur que prend aux parois la vapeur qui se jette au condenseur, on a

$$[0,054445 r_0 - (R_c + a)] = \mu(q_0 - q_1),$$

a désignant ici la chaleur perdue par l'extérieur de l'enveloppe diminuée de celle que développent les frottements du piston. D'après une détermination tout au moins approximative, on avait $a = 0^{cal},95$. D'un autre côté, nous avons trouvé

$$\mu(q_0 - q_1) = 22^{cal},7.$$

La valeur de r_0 est $498^{cal},884$. Il en résulte

$$R_c = 3^{cal},575.$$

Nous avions trouvé avec la machine sans enveloppe $19^{cal},34$. La quantité de chaleur donnée par la chaudière était, avec la machine sans enveloppe, $70^{cal},73$. Ici elle était de

$$0,1253.0,95(606,5 + 152,64.0,305) + 0,1253.0,05.153,64 = 71^{cal},666.$$

Avec la machine sans enveloppe,

$$\frac{19,34}{70,73} = 0,27,$$

soit 27 pour 100 de chaleur, étaient envoyées au condenseur en pure perte. Avec la machine à enveloppe,

$$\frac{3,57}{71,67} = 0,049,$$

soit 5 pour 100 seulement, étaient ainsi sacrifiées. Je n'ai pas besoin de rappeler qu'il ne s'agit ici que de la chaleur cédée par les parois et non de celle que la vapeur en toute hypothèse apporte naturellement au condenseur.

Le mode d'action, en quelque sorte *spécifique,* de l'enveloppe est manifeste pour nous dès ce moment. Que l'enveloppe fonctionne ou non, une partie toujours très-notable de la vapeur admise au cylindre se condense pendant l'admission et cède de la chaleur aux parois. Cette chaleur est employée ensuite : 1° pendant l'acte de la détente; 2° et pendant celui de la condensation. Mais, quand l'enveloppe fonctionne, la plus grande partie de cette chaleur est consacrée à augmenter le travail de la détente. Quand l'enveloppe est supprimée, la plus grande partie de cette chaleur, au contraire, est dépensée en pure perte pendant la condensation.

Le fait remarquable, c'est que ce renversement complet dans la proportion de chaleur utilisée et de chaleur perdue ne dépend que d'une très-petite quantité de chaleur cédée par l'enveloppe elle-même. Sur les $0^{kg},1253$ d'eau et de vapeur arrivant au cylindre par coup de piston, $0^{kg},0048$ seulement se condensaient dans l'enveloppe et fournissaient par suite

$$0,0048 . 498,88 = 2^{cal},395.$$

De ces $2^{cal},395$ il faut retrancher ($a = 0,95$) pour le refroidissement externe des parois : il reste donc $1^{cal},545$ pour ce que cède l'enveloppe à la vapeur du cylindre.

Un travail de détente de plus d'un quart supérieur, une perte évitée de plus de 24 pour 100 de chaleur, le tout grâce à $1^{cal},545$ sur 70 calories que les parois cèdent de plus avec enveloppe que sans elle, voilà des résultats qui sembleront à première vue en disproportion complète entre eux comme rapport de cause à effet. Et pourtant rien ne s'explique plus aisément.

Remarquons en effet que, bien que l'enveloppe produise son action en tenant les parois du cylindre à une température beaucoup plus élevée et en forçant l'eau qui les recouvre intérieurement à s'évaporer pendant la détente au lieu de le faire pendant la condensation, il ne résulte pourtant pas de là que ce soit nécessairement la vapeur de l'enveloppe qui fournisse toute la chaleur de cette évaporation. Cette vapeur ne fait ici que *seconder* celle qui, pendant l'admission, se condense contre la périphérie interne et l'échauffe ainsi à sa propre température à chaque coup de piston. Et, selon les dispositions particulières de la machine, selon la surface du cylindre, selon l'épaisseur du métal, la quantité de chaleur nécessaire pour compléter ainsi celle qui est donnée pendant l'admission peut varier dans de grandes limites, être plus grande ou plus petite que cette dernière : c'est ce qui va devenir évident tout à l'heure.

Je passe à l'examen des phénomènes qu'a présentés une machine à enveloppe d'un système tout différent. Dans la précédente, l'admission et la détente s'opéraient dans un même et unique cylindre. Celle dont je vais parler était du système Woolf : la vapeur admise dans un petit cylindre, d'un bout à l'autre de la course du piston, passait ensuite et

se détendait dans un second cylindre près de $4\frac{1}{2}$ fois plus grand. On entrevoit à première vue que les phénomènes thermiques doivent ici différer considérablement de ceux que nous a présentés le cylindre unique. Dans la machine Woolf, en effet, la vapeur qui se détend se trouve de fait séparée presque totalement à chaque coup de piston de celle qui afflue de la chaudière. La manière d'agir des parois doit donc être autre : c'est ce qui va se vérifier d'une façon toutefois plus frappante que le lecteur ne pourrait peut-être s'y attendre. J'ai eu, avec la machine dont je parle, le précieux avantage de pouvoir la faire fonctionner avec et sans l'enveloppe : les différences observées ne peuvent donc être attribuées absolument qu'à l'influence de celle-ci.

Lorsque l'enveloppe fonctionnait, le travail total externe donné par la machine était de 130 chevaux (9750 kilogrammètres). Comme la machine donnait 46 coups de piston par minute, le travail total par coup de piston s'élevait à

$$9750\,\frac{60}{46} = 12717^{kgm},4.$$

Le petit cylindre avait $0^{mq},13594$ de section. La course du piston était de $1^{m},26$. Pendant l'admission au cylindre, la pression était, d'un bout à l'autre de la course, de $3^{atm},75$, soit 3875 kilogrammes. Cela nous donne

$$1,26 . 0,13594 . 3875 = 6637^{kgm},3$$

de travail par coup de piston pour le travail pendant l'admission. Le travail de la détente était donc

$$F_0 = 12717,4 - 6637,3 = 6080^{kgm},1.$$

Lorsque l'enveloppe ne fonctionnait pas (tout restant d'ailleurs dans les mêmes conditions), le travail rendu par la ma-

chine diminuait de 2397 kilogrammètres par coup de piston. Comme la pression dans le petit cylindre restait absolument la même qu'avec l'enveloppe, le travail rendu par ce cylindre ne variait pas par suite non plus. Toute cette diminution de 2397 kilogrammètres de travail portait donc sur la détente qui, au lieu de donner 6080, n'en donnait plus que

$$6080 - 2397 = 3683^{kgm}.$$

Voilà le résultat brut de l'expérience répétée et vérifiée maintes et maintes fois. Soumettons-le à l'analyse, comme nous l'avons fait pour les deux machines à un seul cylindre, l'un *avec*, l'autre *sans* enveloppe.

Lorsque la machine marchait avec enveloppe, elle consommait $0^{kg},4125$ par coup de piston de vapeur et d'eau en poussière. Il se déposait (ou se condensait) en même temps dans l'enveloppe un poids de $0^{kg},04522$, sur lequel $0^{kg},006587$ était dû au refroidissement externe de l'enveloppe. Il reste donc

$$(0,04522 - 0,006587) = 0^{kg},038633$$

pour ce qui appartient tant à l'action du *refroidissement vers l'intérieur* qu'à l'eau entraînée. La masse totale M d'eau et de vapeur envoyée par la chaudière s'élevait donc à

$$(0,4125 + 0,038633) = 0,451133.$$

D'après une détermination approximative, la quantité d'eau entraînée s'élevait à 7,85 pour 100. Le poids 0,451133 renfermait donc

$$0,451133 . 0,0785 = 0^{kg},03541 \text{ d'eau}$$

et

$$0,451133 . 0,9215 = 0^{kg},41572 \text{ de vapeur.}$$

En admettant, ce qui est d'ailleurs assez probable, que la

même proportion d'eau et de vapeur ait pénétré dans le cylindre même, on a

$$0,4125 . 0,9215 = 0^{kg},38012$$

pour le poids de vapeur admis au cylindre. Voyons d'abord combien de cette vapeur se condensait dans le cylindre, et combien il s'en condensait dans l'enveloppe.

A $3^{atm},75$ ou 38 750 kilogrammes de pression et à $141^{\circ},68$, le poids du mètre cube de vapeur est

$$2^{kg},09398.$$

L'espace total offert par le petit cylindre était

$$0^{mc},1791.$$

Le poids existant dans le cylindre à la fin de chaque course était par suite

$$m_0 = 2,09398 . 0,1791 = 0^{kg},375032.$$

La quantité de vapeur condensée dans le cylindre même pendant l'admission était ainsi

$$0,38012 - 0,375032 = 0^{kg},005088.$$

Celle qui se condensait dans l'enveloppe s'élevait évidemment à

$$0,41572 - 0,38012 = 0^{kg},0356,$$

et la totalité de vapeur condensée était

$$0,0356 + 0,005088 = 0,040688.$$

On voit déjà qu'il existe une grande différence à ce point de vue entre la machine à un cylindre et celle-ci : dans la

première, l'enveloppe n'avait qu'une faible part à la condensation totale; ici c'est le contraire qui a lieu.

Cherchons maintenant l'emploi fait de la chaleur cédée par cette vapeur.

Le travail de la détente s'élevait, ai-je dit, à 6081 kilogrammètres. Il coûtait par conséquent

$$AF_d = \frac{6081}{425} = 14^{cal},31.$$

La somme initiale U_0 était ici

$$\begin{aligned} U_0 &= Mq_0 + m_0\rho_0 \\ &= 0,4125.142,93 + 0,375032.463^{cal},28 = 232^{cal},56. \end{aligned}$$

A la fin de la détente, la pression était de $0^{atm},81$ (soit 8370) dans le grand cylindre, ce qui répond à $94^{\circ},21$. A cette température, on a

$$q_1 = 94^{cal},62, \quad \rho_1 = 500,9, \quad \gamma_1 = 0^{kg},495775.$$

L'espace *offert* par le cylindre était

$$0^{mc},7885.$$

On a donc

$$m_1 = 0,495775.0,7885 = 0,39092.$$

On voit que le poids de vapeur est *plus grand* à la fin de la détente qu'au commencement, c'est-à-dire qu'une partie de l'eau présente s'évapore par l'addition de chaleur cédée par les parois.

La somme finale U_1 a pour valeur

$$U_1 = 0,4125.94,62 + 0,39092.500,9 = 234^{cal},86.$$

Elle est un peu plus grande ainsi que la somme initiale U_0.

J'ai dit que le travail de la détente s'élevait à 6081 kilogrammes et que la chaleur qu'il représente est $14^{cal},31$. L'addition de chaleur totale que reçoit la vapeur pendant la détente est donc

$$14^{cal},31 + 234,86 - 232,56 = 16^{cal},62;$$

et cette somme, augmentée de la chaleur que cèdent les parois à la vapeur pendant qu'elle se précipite du grand cylindre au condenseur, cette somme, augmentée en un mot de R_c, est nécessairement égale à la quantité de chaleur que cède la vapeur qui se condense dans l'enveloppe et dans le petit cylindre pendant l'admission. On a donc, en désignant le poids condensé par m',

$$m' r_0 = R_c + 16^{cal},62.$$

Mais nous avons à $141^{\circ},68$

$$r_0 = 506^{cal},78,$$

et nous avons trouvé

$$m' = 0^{kg},040688.$$

Il en résulte

$$R_c = 0,040688 . 506,78 - 16,62 = 4^{cal}$$

En décomposant m', on a

$$0,0356 . 506,78 = 18^{cal},04$$

pour la chaleur due à l'action de l'enveloppe, et

$$0,005288 . 506,78 = 2^{cal},68$$

pour la chaleur cédée pendant l'admission aux parois du petit cylindre.

Voyons comment se comportait la machine lorsque l'enveloppe ne fonctionnait plus.

La dépense totale d'eau et de vapeur par coup de piston s'élevait à $0^{kg},4355$. La quantité de vapeur était par suite

$$0,4355 . 0,9215 = 0,401313,$$

et comme le cylindre ne pouvait admettre que $m_0 = 0,375032$, on a

$$(0,401313 - 0,375032) = 0^{kg},02628$$

pour le poids de vapeur qui se condensait pendant l'admission.

La quantité de chaleur ainsi cédée par la vapeur aux parois s'élève à

$$0,02628 . 506,78 = 13^{cal},31.$$

Voyons quel est l'emploi ultérieur de cette quantité de chaleur.

J'ai dit que le travail de la détente s'abaisse de 6080 à 3673 kilogrammètres quand l'enveloppe ne fonctionne plus. Ce travail coûte

$$AF_d = \frac{3673}{425} = 8^{cal},642.$$

La somme initiale de chaleur, réelle et potentielle, de la vapeur est

$$U_0 = 0,4355 . 142,93 + 0,375032 . 463,28 = 235^{cal},99.$$

La pression finale de la vapeur est ici de $0^{atm},685$ ou 7078 kilogrammes au lieu de $0^{atm},81$ (ou 8370) que nous avions avec l'enveloppe. A cette pression, on a

$$t_1 = 89,76, \quad q_1 = 90^{cal},14, \quad r_1 = 543^{cal},74,$$
$$\rho_1 = 504^{cal},43, \quad \gamma_1 = 0^{kg},42348.$$

En multipliant γ_1 par l'espace *offert* à la vapeur, on a

$$m_1 = 0,42348 . 0,7885 = 0^{kg},33391.$$

On voit que, bien loin d'augmenter, comme quand l'enveloppe fonctionne, le poids de la vapeur présente diminue considérablement.

La valeur de U_1 devient avec les valeurs précédentes

$$U_1 = 0,4355 . 90,14 + 0,33391 . 504,43 = 207,69.$$

La diminution de U est donc

$$\delta U = 235,99 - 207,69 = 28^{cal},3.$$

Sur cette différence, $8^{cal},642$ ont été employées par la détente à donner le travail de 3673 kilogrammètres. *Le reste* $(28,3 - 8,642) = 19,66$ *a donc été pris par les parois du grand cylindre pendant la détente.* La somme totale de chaleur ainsi prise par les parois s'élève donc à

$$13,31 + 19,66 = 32^{cal},97.$$

D'après la marche même de notre analyse, on reconnaît que cette somme énorme, bien loin de s'accumuler peu à peu dans les parois, est au contraire dépensée à chaque coup de piston. Elle n'est autre que la valeur du terme R_c exprimant la quantité de chaleur que prend la vapeur aux parois pendant qu'elle se précipite du grand cylindre au condenseur. On a, en un mot,

$$R_c = 32^{cal},97,$$

et nous n'avons point ici à faire, comme plus haut, des corrections pour ce qui appartient au refroidissement externe. Quand l'enveloppe est pleine d'air, la perte par les parois peut être regardée comme à peu près insensible.

Le lecteur se demandera peut-être pourquoi je ne me suis pas servi de notre équation générale

$$(M + \mu) c_m \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}$$

pour l'analyse de la machine de Woolf, comme je l'ai fait pour celle des machines à un cylindre. La raison en est très-simple : cette équation suppose implicitement que toute la masse M de vapeur et d'eau se trouve continuellement dans le même état thermique; or cette condition, qui n'est remplie déjà qu'à peu près avec la machine à un cylindre, ne l'est plus du tout avec celle à deux cylindres. Dans le petit cylindre, en effet, où a lieu l'afflux de la vapeur de la chaudière, toute la surface interne du métal se trouve nécessairement à une température relativement très-élevée, que l'enveloppe fonctionne ou non : la vapeur, pendant qu'elle se détend et passe au grand cylindre, doit donc *prendre de la chaleur aux parois*. Dans le grand cylindre, dont la périphérie interne est nécessairement à une température relativement basse, la vapeur qui afflue restitue au contraire de la chaleur aux parois. Cette raison très-claire et d'autres secondaires que je ne mentionne pas, parce que chacun les aperçoit avec un peu d'attention, font que notre équation ci-dessus ne peut conduire à des résultats corrects. En y introduisant, pour m, r, T, c, les valeurs respectives convenables, on trouve

$$\mu = -0^{kg},121 \quad \text{et} \quad Q = -6^{cal},4,$$

ce qui nous apprend que, dans ce genre de machines, les parois *enlèvent* de la chaleur à la vapeur pendant la détente, au lieu de lui en *donner* comme il arrive dans la machine à cylindre unique; en ce sens l'équation indique la vérité. Mais le nombre $-6^{cal},4$ est beaucoup trop petit : en l'ajoutant aux

$8^{cal},64$ que coûte le travail, on trouve $-15^{cal},04$ pour l'abaissement que devrait éprouver la valeur de U. Or cet abaissement, comme nous voyons, est en réalité $28^{cal},3$.

Je reviendrai sur ce fait dans nos conclusions générales.

Si j'ai réussi à être clair et si le lecteur a bien suivi mon exposition, on voit :

1° Qu'il existe une différence capitale entre les phénomènes thermiques que présente une machine sans enveloppe, selon qu'elle est à un cylindre ou à deux (système Woolf). Dans la première, les parois cèdent une partie de leur chaleur à la vapeur pendant la détente même, quoique cette partie soit bien plus petite que quand ce cylindre unique est à enveloppe. Dans la seconde, au contraire, les parois enlèvent de la chaleur à la vapeur même pendant la détente, pour la perdre ensuite pendant la condensation.

2° Mais on reconnaît aussi le mode spécifique d'action, je dirai presque le rôle *original* de l'enveloppe, dans la machine à un cylindre surtout. Avec l'enveloppe, les parois ne cèdent pour ainsi dire ni plus ni moins de chaleur que sans elle, mais elles la cèdent en temps opportun à la vapeur pendant la détente et augmentent ainsi considérablement et *gratis* le travail rendu, tandis que, sans l'enveloppe, elles la cèdent en pure perte à la vapeur qui se jette au condenseur, ou, pour parler beaucoup plus correctement et pour donner d'un coup toute l'explication du phénomène, elles la cèdent à l'eau qui les recouvre et l'évaporent bien inutilement au moment de l'acte de la condensation.

Machine à vapeur d'eau surchauffée.

Je passe enfin à l'étude de la machine à vapeur d'eau surchauffée. Dans l'examen que nous venons de faire des phé-

nomènes thermiques que présente la machine à vapeur ordinaire, je n'ai eu que très-peu à modifier aux conclusions théoriques que j'ai présentées, à plusieurs reprises déjà, il y a près de dix ans ; je n'ai fait en quelque sorte que compléter et développer ces conclusions, leur donner le caractère de généralité et d'exactitude qui leur manquait en certains points. Il n'en sera pas de même dans l'exposé des résultats théoriques et expérimentaux que je vais présenter quant à l'analyse des effets de la surchauffe. Quelque frappé que j'aie été, dès l'origine de mes recherches, de l'influence puissante des parois métalliques en contact avec la vapeur sur les résultats d'un moteur, ici cette influence a dépassé ma propre attente.

Dans les deux éditions précédentes de cet Ouvrage et dans les Chapitres concernant les machines à vapeur surchauffée, j'avais admis implicitement que la vapeur, en pénétrant dans le cylindre, n'y abandonnait aux parois qu'une quantité très-petite de chaleur ; j'avais admis, dans les calculs de la dépense de vapeur et du travail de la détente, qu'on a affaire à une vapeur encore fortement chauffée au-dessus de son point de saturation. En procédant ainsi, j'ai commis une grave erreur. Je dois à la vérité historique de dire comment je suis arrivé à la connaissance de cette erreur.

En comparant la dépense réelle de nos machines par coup de piston avec la dépense théorique obtenue en multipliant le volume offert à la vapeur par la densité de cette vapeur supposée surchauffée, je trouvais toujours le premier nombre très-supérieur au second. Pendant longtemps, j'ai persévéré à croire que ce surcroît de dépense dérivait de fuites au piston. Ces fuites me semblaient naturelles et probables, puisqu'on opérait (à ce que je croyais) à une température très-élevée, capable de détruire ou d'évaporer les graisses

introduites dans le cylindre pour diminuer les frottements et l'usure des pièces. Je laisse à M. Leloutre le mérite tout entier d'avoir combattu cette manière de voir, de m'avoir présenté comme possible et probable l'existence d'une condensation de vapeur se faisant pendant l'admission et *simulant* une fuite en donnant à la vapeur une densité bien supérieure à celle que lui adjugeait le calcul ; je lui laisse le mérite de m'avoir en quelque sorte forcé à faire de nouvelles expériences qui, d'une façon ou d'une autre, missent la vérité à jour.

Voici à quel procédé j'ai eu recours pour m'assurer de ce qui se passait réellement.

Les pistons employés aujourd'hui dans les machines à vapeur sont rendus hermétiques à l'aide de ce qu'on appelle des *garnitures métalliques*. Les dispositions particulières adoptées varient beaucoup ; mais le principe, appliqué plus ou moins bien, c'est que ces garnitures ou segments métalliques plus ou moins grands, plus ou moins épais, plus ou moins hauts, sont constamment poussés contre les parois polies du cylindre, de manière à intercepter autant qu'il est possible le passage du gaz aqueux. Lorsque ces pistons sont bien construits et qu'on opère sur de la vapeur saturée et humide, la quantité de vapeur qu'ils laissent échapper peut être considérée comme insignifiante. C'est là un fait dont, avec raison, comme on conçoit, je m'étais assuré avec soin dès l'origine ; et c'est de ce fait que je doutais en ce qui concernait la vapeur surchauffée. Pour constater d'une manière bien positive quelle était l'origine de la différence que je trouvais toujours entre la dépense expérimentale d'une machine à vapeur surchauffée et sa dépense théorique, je fis construire un piston, avec garniture de cordes en chanvre telles qu'on les employait autrefois dans la machine à basse pression (Watt). Je savais qu'un pareil piston ne pouvait avoir aucune durée ; mais j'é-

tais tout aussi sûr que son herméticité serait parfaite dans les trois ou quatre premières heures de sa marche, et ce temps était plus que suffisant, avec les procédés que j'ai décrits ailleurs (tome I, livre I), pour déterminer avec toute la rigueur désirable la dépense en vapeur par coup de piston. Les prévisions de M. Leloutre furent pleinement confirmées par ce genre d'expériences.

Il fut démontré que les pistons ne perdaient aucune trace de vapeur, et par conséquent que la vapeur à 240 degrés qui se précipite en pleine pression dans le cylindre moteur peut elle-même, dans certaines conditions, subir une condensation partielle. L'importance d'une pareille constatation va ressortir de plus en plus clairement aux yeux du lecteur.

Je descends de suite des généralités aux faits spéciaux et précis.

J'ai déjà indiqué à plusieurs reprises l'espèce de machines sur lesquelles ont porté mes expériences : elles sont à cylindre unique, sans enveloppe à vapeur. La vapeur, au sortir de la chaudière, passe par un appareil de surchauffe, où, sans changer de pression, elle est portée à 80 ou 100 degrés au-dessus du point de saturation. Les cylindres, munis d'ailleurs d'un manteau isolant, portent quatre lumières : deux pour l'admission, deux pour l'échappement. La puissance considérable de ces moteurs (130 à 150 chevaux) rend tout à la fois plus concluantes et plus intéressantes les expériences qui les concernent.

Parmi les nombreuses expériences que je pourrais analyser ici, je prends de préférence celle que j'ai exécutée tout récemment, avec M. Hallauer, sur la machine dont j'ai déjà parlé. Cette expérience est importante à un triple point de vue : 1° sans rien changer à la détente, à la vitesse, à la pression, etc., nous avons substitué la vapeur surchauffée

à la vapeur saturée; 2° le travail a été, comme avec la vapeur saturée, mesuré des deux côtés du piston avec un excellent indicateur Watt et avec mon pandynamomètre; 3° enfin, par une circonstance fortuite et fort heureuse que je n'ai reconnue qu'après coup, la machine s'est trouvée placée presque rigoureusement dans les conditions où elle avait travaillé lors des essais de 1864 exécutés par le Comité de Mécanique de la Société industrielle de Mulhouse [1].

J'ai dit que le travail a été mesuré des deux côtés du piston. Comme, par suite de la construction de la machine, il existait une différence assez notable entre les deux valeurs, je crois devoir indiquer d'une façon précise comment a été prise la moyenne.

A la fin de l'admission, la pression était

$$P_0 = 41883^{kg} \text{ au haut du cylindre,}$$
$$P_0 = 43031 \quad \text{au bas du cylindre.}$$

La première pression répond à 144°,472; la seconde à 145°,452. La moyenne de ces deux nombres est

$$144°,96,$$

et la pression moyenne qui répond à cette température est

$$42449^{kg}.$$

La pression à la fin de la détente était

$$8920^{kg} \text{ au haut du cylindre,}$$
$$9810 \quad \text{au bas du cylindre.}$$

---

[1] *Recherches expérimentales sur les machines à vapeur*, 1re Partie. Rapport de M. Leloutre, inséré dans le *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, sur les expériences faites du 12 au 18 septembre 1864.

Les températures correspondantes sont

$$95^\circ,938 \quad \text{et} \quad 98^\circ,548;$$

leur moyenne est

$$t_1 = 97^\circ,24,$$

et la pression correspondante est

$$P_1 = 9355^{kg}.$$

Pour ces températures, les valeurs correspondantes de r, $AP u$, ρ, q, γ sont

$$144^\circ,96, \quad T_0 = 417^\circ,81,$$

$$r_0 = 504^{cal},42, \quad q_0 = 146^{cal},29, \quad AP_0 u_0 = 43^{cal},782,$$
$$\rho_0 = 460^{cal},64, \quad \gamma_0 = 2^{kg},27611;$$

$$97^\circ,24, \quad T_1 = 370^\circ,09,$$

$$r_1 = 538^{cal},46, \quad q_1 = 97^{cal},7, \quad AP_1 u_1 = 39^{cal},955,$$
$$\rho_1 = 498^{cal},51, \quad \gamma_1 = 0^{kg},55061, \quad c_m = 1,00739.$$

L'espace total offert à la vapeur à la fin de l'admission était

$$W_0 = 0^{mc},1129 \text{ au haut du cylindre,}$$
$$W_0 = 0^{mc},1389 \text{ au bas du cylindre.}$$

La moyenne est

$$0^{mc},1259.$$

L'espace laissé à la vapeur à la fin de la détente est

$$W_1 = 0^{mc},4857 \text{ au haut du cylindre,}$$
$$W_1 = 0^{mc},4943 \text{ au bas du cylindre.}$$

La moyenne est

$$0^{mc},49.$$

Il résulte de ces deux données

$$m_0 = W_0\gamma_0 = 0,1259 . 2,27611 = 0^{kg},28656,$$
$$m_1 = W_1\gamma_1 = 0,49 . 0,55061 = 0,2698.$$

La machine, tenue à un régime de vitesse, de pression (48460 kilogrammes dans la chaudière), de détente, de surchauffe ($\theta = 231°$) aussi constant que possible, dépensait, par coup de piston, $0^{kg},3065$. Il résulte de là ce fait frappant et inattendu, que non-seulement la totalité de vapeur introduite pendant l'admission n'était plus surchauffée, mais encore qu'il s'en condensait

$$\frac{0,3065 - 0,28656}{0,3065} = 0,065,$$

soit $6\frac{1}{2}$ pour 100, puisque le poids de vapeur saturée possible dans le cylindre à la fin de l'admission n'était que 0,28656!

Il n'y avait ici, en effet, que deux hypothèses à faire : 1° ou il s'échappait de la vapeur pendant l'admission entre les parois du cylindre et le piston ; 2° ou la vapeur, bien loin de rester en entier à 231 degrés dans le cylindre, y éprouvait une condensation de $0^{kg},01994$ contre les parois. J'ai dit comment, sous une forme toute expérimentale, je suis parvenu à éliminer la première hypothèse. Cette réfutation, à peine ai-je besoin de le dire, ne prouve pas que tous les pistons soient hermétiques, mais elle montre seulement que ceux des machines sur lesquelles j'ai opéré l'étaient. J'ajoute maintenant que l'hypothèse des fuites au piston se trouve de fait soumise à l'épreuve par l'analyse elle-même à laquelle nous allons soumettre les divers phénomènes observés. C'est ce dont le lecteur va bientôt se convaincre, s'il ne l'est déjà, par l'étude de tous les cas examinés aux paragraphes précédents. Mais,

avant de faire un pas de plus, il convient d'expliquer la nouvelle bizarrerie apparente qui vient de se présenter à nous.

Une condensation de $0^{kg},01994$ sur $0^{kg},3065$, précédée nécessairement d'un refroidissement de (231 — 144) ou 87 degrés dans le gaz aqueux, condensation qui s'opère en moins d'*un quart de seconde* que dure l'admission, ne voilà-t-il pas, dira-t-on, un fait insolite, inadmissible !

J'ai déjà montré que, quant à la vapeur saturée, les condensations et les évaporations qui s'opèrent avec la plus grande rapidité dans les cylindres s'expliquent de la façon la plus naturelle à l'aide des principes de Physique élémentaire connus de quiconque s'occupe de vapeur. L'explication à donner maintenant n'est en aucune façon moins naturelle, moins simple. A l'aide de mesures thermométriques directes, je me suis assuré à plusieurs reprises que le couvercle et les parties extrêmes de nos machines à vapeur surchauffée ont toujours une température même inférieure à celle qui répond au point de saturation de la vapeur. La vapeur ayant, par exemple, 230 degrés et une pression de 5 atmosphères dans le cylindre au moment de l'admission, les parois et le couvercle ont rarement plus de 145 degrés ; c'est-à-dire qu'ils ont presque toujours (152,22 — 145), soit 7 degrés de moins que la vapeur saturée à 5 atmosphères. Il se condense donc nécessairement de la vapeur pendant l'admission ; la discussion ne peut porter encore ici que sur la quantité.

Remarquons bien de suite qu'en vertu du principe de Physique que j'ai cité (page 35) il n'est nullement nécessaire, pour que cette condensation ait lieu, que *toute* la masse de vapeur introduite ($0^{kg},3065$) tombe d'abord de 231 à 145 degrés. Il faut et il suffit que les parties du gaz aqueux *en con-*

tact immédiat avec le métal subissent d'abord cette chute de température, et l'épaisseur de la couche gazeuse à refroidir ainsi avant la condensation ne s'élève peut-être qu'à quelques millimètres, tout le restant de la vapeur admise pouvant avoir et ayant même certainement la température d'admission ($231^\circ = \theta$ au cas particulier). En un mot, remarquons que, dans le cylindre et *au moment de l'admission*, il peut et il doit *ruisseler de l'eau* le long des parois, tandis que l'espace libre peut au contraire être plein de vapeur à 231 degrés. Dès ce moment, la condensation de 0,01994 sur 0,3065 perd son caractère bizarre, insolite, pour rentrer dans l'ordre des faits naturels et faciles à comprendre. La condensation pendant l'admission, comme l'évaporation d'une partie de l'eau pendant la détente, a lieu *par contact direct, partie par partie,* et non par refroidissement ou échauffement de *toute* la masse présente.

Analysons maintenant les phénomènes thermiques comme nous l'avons fait précédemment.

Reprenons notre équation générale

$$(M + \mu) c_m \log \frac{T_0}{T_1} = \left(\frac{mr}{T}\right)_1 - \left(\frac{mr}{T}\right)_0,$$

dans laquelle μ est la valeur de la quantité d'eau que représente *calorifiquement* le métal des parois pour un abaissement de température $T_0 \equiv T_1$. Cette équation est ici parfaitement valable, puisque nous savons déjà que la vapeur s'est partiellement condensée dans le cylindre pendant l'admission. Que nous ayons dans le cylindre un poids de vapeur saturée m_0 et un poids d'eau $(M - m_0)$, ou un poids un peu plus faible x de vapeur surchauffée et un poids un peu plus fort $(M - x)$ d'eau, rien absolument n'est changé à la question.

A l'aide des valeurs que nous avons indiquées pour q, r, γ,

ρ, c_m, notre équation générale devient

$$(M + \mu)\,1{,}00739 \log \frac{417{,}81}{370{,}09}$$
$$= \frac{0{,}2698.538{,}46}{370{,}09} - \frac{0{,}28656.504{,}42}{417{,}81},$$

d'où l'on tire

$$M + \mu = 0^{kg}{,}381261 2,$$

et, comme $M = 0{,}3065$, il reste

$$\mu = 0^{kg}{,}0747624.$$

Si nous multiplions cette valeur par la différence $(q_0 - q_1)$ ou $(146{,}29 - 97{,}7)$, nous trouvons

$$\mu(q_0 - q_1) = Q = 3^{cal}{,}633$$

pour la quantité de chaleur cédée par les parois à la vapeur à chaque coup de piston.

Soumettons cette valeur au contrôle de l'expérience. Suivant nos désignations habituelles, nous avons

$$Q = AF_d \pm (U_1 - U_0)$$

et

$$U_0 = Mq_0 + m_0\rho_0,$$
$$U_1 = Mq_1 + m_1\rho_1.$$

Pour ces deux dernières sommes, nous avons

$$U_0 = 0{,}3065.146{,}29 + 0{,}28656.460{,}64 = 176^{cal}{,}81,$$
$$U_1 = 0{,}3065.97{,}7 + 0{,}2698.498{,}51 = 164{,}44.$$

La somme U *diminue* donc pendant la détente, et la chaleur fournie par les parois *ajoutée* à cette diminution est employée, par suite, à produire le travail de la détente F_d. Il vient, en un mot,

$$AF_d = 3{,}633 + 176{,}81 - 164{,}44 = 16^{cal}{,}003.$$

La valeur F_d donnée par les diagrammes était 7020 kilogrammètres; celle de AF_d était donc $\frac{7020}{425} = 16,5$. La différence n'est que de 3 pour 100.

Une telle approximation est des plus importantes. Je dois, en effet, appeler l'attention du lecteur sur les deux méthodes suivies pour obtenir les valeurs de AF_d. Dans l'une d'elles, la valeur de F_d et, par suite, de AF_d est donnée directement par la mesure de la surface des diagrammes répondant à la détente. Dans l'autre, nous déterminons μ, puis $Q = m(q_0 - q_1)$, puis enfin $Q - (U_1 - U_0) = AF$, à l'aide des valeurs calculées pour m_0, r_0, ρ_0, q_0, T_0 et m_1, r_1, ρ_1, q_1, T_1, en partant *des deux ordonnées extrêmes* des diagrammes représentant les valeurs des pressions initiale et finale P_0 et P_1. Il est clair maintenant que, s'il existait des fuites de vapeur notables au piston, il serait de toute impossibilité que la valeur de AF_d, calculée de fait avec deux seules ordonnées du diagramme, fût presque la même que celle qu'on trouve avec la *surface* des diagrammes, c'est-à-dire avec la *moyenne de toutes les coordonnées*. Dans ces considérations très-simples, le lecteur peut tout au moins entrevoir qu'il doit exister un moyen de calculer les fuites, si elles existent, en partant des valeurs de F_d obtenues par deux voies aussi différentes. Il trouvera ce moyen développé analytiquement dans une Note que j'ai remise à M. Leloutre pour être ajoutée à son beau Mémoire. Ici il serait hors de place de m'arrêter sur une question presque technique, quelque intéressante qu'elle soit en elle-même.

J'ai dit que la dépense réelle de notre machine était de $0^{kg},3065$ par coup de piston, tandis que le poids de vapeur présent à la fin de l'admission était seulement de $0^{kg},28656$. La température initiale de la vapeur étant 231 degrés, la

quantité de chaleur donnée aux parois par la condensation des (0,3065 — 0,28656) ou $0^{kg},01994$ s'élevait à

$$Q = 0^{kg},01994\, r_0 + c(231 - 144^{\circ},96)\, 0,3065,$$

soit

$$Q = 0^{kg},01994.504,42 + 0^{kg},3065.0,4705.86^{\circ},04 = 22^{cal},47.$$

Sur ces $22^{cal},47$, $3^{cal},633$ étaient, comme on a vu, données à la vapeur pendant la détente, $2\frac{1}{2}$ autres calories étaient perdues par les parois externes ; il reste donc $16^{cal},3$ pour ce que les parois cèdent à la vapeur ou, pour parler plus correctement, *à l'eau qui les recouvre* au moment de la condensation. En d'autres termes, on a

$$R_c = 16^{cal},3.$$

L'analyse précédente fait ressortir avec la plus grande clarté, et à un premier point de vue déjà, quel est le mode d'action de la surchauffe et d'où dérive l'économie considérable de vapeur (et de combustible) à laquelle elle conduit, comme nous verrons. On voit que la cause la plus désastreuse de perte de chaleur dans la machine à vapeur, c'est l'évaporation instantanée de l'eau qui reste le long des parois des cylindres à la fin de la détente et au moment où se fait l'échappement au condenseur. Pour éviter la présence si funeste de cette eau, il ne suffit pas du tout de fournir simplement aux cylindres de la vapeur sèche, mais saturée, puisque, pendant l'admission, il se fait nécessairement dans le cylindre une condensation énergique qui répare les pertes de chaleur qu'éprouvent les parois pendant la détente. Dans l'exemple cité de la machine Woolf marchant sans enveloppe, nous avions une déperdition énorme au condenseur, bien que la vapeur de la chaudière n'amenât en définitive qu'une quantité d'eau en poussière fort modérée. L'enveloppe évite cette perte au condenseur en *forçant* l'eau

présente à s'évaporer pendant la détente. La surchauffe agit d'une façon différente et plus efficace encore : elle amène au cylindre un excès de chaleur qui subvient aux frais de la détente et qui prévient ainsi la condensation d'une quantité trop considérable de vapeur pendant l'admission.

Comparons, en effet, la machine marchant avec surchauffe avec la même machine marchant sans surchauffe. Ramenons-les pour cela à une même somme de travail externe total. Sans surchauffe, ce travail s'élevait à 10050 kilogrammètres.

Le sacrifice de chaleur fait en pure perte au condenseur s'élevait à $39^{cal},4$.

Lorsque, dans des conditions de pression *presque* semblables, et dans des conditions *rigoureusement* semblables sous tous les autres rapports, la machine marchait avec surchauffe, le travail externe s'élevait à 11141 kilogrammètres. A égalité de travail, on aurait donc eu pour R_c approximativement

$$R_c = 39^{cal},4 \frac{11141}{10050} = 43^{cal},7.$$

La perte au condenseur est donc

$$\frac{43,7 - 16,3}{43,7} = 0,62,$$

ou de 62 pour 100 moindre avec surchauffe qu'avec vapeur saturée.

Ramenons R_c à la chaleur totale disponible dans les deux cas.

Sans surchauffe, la dépense de vapeur et d'eau entraînée était de 0,3732 à 46022 kilogrammes de pression, soit à 148 degrés dans la chaudière. La dépense en chaleur était donc (puisque la vapeur entraînait 0,01 d'eau)

$$0,36947(606,5 + 0,305.148) + 0,003732.150^{cal},4 = 241^{cal},3.$$

A part toutes les autres pertes de chaleur, celle que produisait R_c s'élevait ainsi à

$$\frac{39,4}{241,3} = 0,163,$$

soit à 16,3 pour 100.

Avec vapeur surchauffée, la dépense de chaleur était

$$0,3065(606,5 + 0,305.148) + 0,4705(231 - 148) = 211^{cal},7.$$

La perte relative ne s'élevait donc qu'à

$$\frac{16,3}{211,7} = 0,077,$$

soit 8 pour 100.

J'ai dit que nous voyons déjà à *un* point de vue le mode d'action de la surchauffe : c'est peut-être le plus original, mais ce n'est pas le seul, puisque, dans un cas, nous produisions 10050 kilogrammètres avec 241,32, soit $41^{kgm},64$ par calorie, et, dans l'autre, 11141 avec une dépense de $211^{cal},7$ seulement, soit $52^{kgm},62$ par calorie, et qu'ainsi nous avions en réalité un avantage de $\frac{52,62 - 41,64}{52,62}$, ou près de 21 pour 100. Je reviendrai sur cette question plus loin ; mais il convient de résumer d'abord les conclusions qui découlent de tout l'ensemble de ce Chapitre.

CHAPITRE II.

CONSÉQUENCES DU CHAPITRE PRÉCÉDENT.

Dans l'étude que nous venons de faire de la machine à vapeur d'eau, deux choses ont dû frapper le lecteur :

1° Nous avons vu que tous les calculs qu'on essayerait de faire *a priori* sur la dépense en vapeur ou en calorique portent à faux et restent parfois frappés d'erreur de plus de 50 pour 100;

2° Nous avons vu, d'un autre côté, se vérifier d'une façon admirable non-seulement les principes, mais même les équations fondamentales, tout comme les plus particulières, de la Thermodynamique.

Entre ces deux conclusions il existe une contradiction apparente que nous devons résoudre. Je vais le faire, non en atténuant, mais, au contraire, en accentuant beaucoup plus encore les faits sur lesquels elle semble fondée.

Il y a, en effet, une question que nous n'avons pas encore analysée : c'est celle qui concerne le travail de la détente et les erreurs auxquelles conduit dans son estimation une théorie générique qui ne tient pas compte de l'influence des parois métalliques. L'analyse de ce genre d'erreur nous amène à résoudre sans difficulté l'espèce de contradiction qui se présente à nous.

En partant des deux seuls principes de l'équivalence entre la chaleur et le travail mécanique et de l'universalité du rapport $\frac{Q_0}{T_0} = \frac{Q_1}{T_1}$, M. Clausius d'abord, et puis plus tard Rankine, ont fondé une théorie complète des vapeurs saturées. Ainsi

que je l'ai déjà dit à plusieurs reprises, cette théorie peut être considérée comme un des plus grands et des plus solides progrès de la Physique moderne, et les perfectionnements dont elle est encore susceptible portent beaucoup moins sur l'analyse mathématique qui en est la traduction que sur une détermination bien plus correcte (mais peut-être impossible) des valeurs expérimentales qui entrent dans les équations.

Étant connues les lois exactes d'accroissement des pressions et des chaleurs d'évaporation d'une vapeur en fonction de la température, nous pouvons calculer rigoureusement le volume spécifique ou la densité de cette vapeur pour chaque degré de l'échelle thermométrique. Étant donné le changement de température qu'éprouve une vapeur saturée (pure ou mêlée à une proportion connue de son liquide saturé) lorsqu'elle change de volume en rendant le travail maximum ([1]), nous pouvons déterminer rigoureusement aussi la quantité relative finale de vapeur, le travail positif ou négatif produit, la quantité (positive ou négative) de chaleur employée.

Avec ces deux données si importantes, il semble que rien ne soit plus facile que d'édifier une théorie qui rende compte à l'avance des plus minimes détails des fonctions d'une machine à vapeur. Deux des éléments les plus essentiels dans les calculs relatifs à un moteur sont : 1° sa dépense en vapeur et, par contre-coup, sa dépense en chaleur, en combustible; 2° son travail externe recueilli et, par conséquent, son rendement pratique.

Nous avons déjà vu quelle est l'étendue des erreurs qu'on peut commettre dans l'estimation *a priori* de la dépense. Arrêtons-nous-y cependant encore un instant.

([1]) C'est-à-dire lorsque le changement est assez lent pour qu'on puisse négliger la vitesse des molécules.

Si nous désignons par s la surface du piston, par l la course qu'il exécute pendant l'admission, par W_p les espaces perdus ou nuisibles, le volume total offert à la vapeur à chaque coup de piston est

$$W_0 = (W_p + sl),$$

et, par conséquent, si le poids du mètre cube de vapeur à la pression d'admission P_0 est δ_0, on a, pour la dépense par coup de piston,

$$m_0 = \delta_0 (W_p + sl).$$

La dépense en calories est

$$Q_0 = m_0 (606,5 + 0,305\, t_0 - q_1),$$

q_1 étant la chaleur $\int_0^{t_1} c\,dt$ de l'eau de condensation.

Le travail produit pendant l'admission est

$$F_a = P_0 sl.$$

Je suppose implicitement : 1° que la chaudière n'envoie que de la vapeur sèche ; 2° que la pression dans le cylindre pendant l'admission est la même que dans la chaudière. Ces deux conditions ne sont jamais remplies, et l'on s'en éloigne quelquefois considérablement. Toutefois, dans les machines dont la construction a été bien raisonnée et qui marchent avec détente variable et valve d'admission ouverte, on s'en approche de très-près, et nous pouvons ici les considérer comme satisfaites en principe.

Et cependant, tout ce qui précède étant admis, on commet encore des erreurs variant de 10 à 60 pour 100 dans l'estimation de m_0 et de Q_0, par suite de la condensation qui s'opère dans le cylindre au moment de l'admission. Je dis : variant de 10 à 60 pour 100. La condensation, en effet, est

moindre lorsque le cylindre est pourvu d'une enveloppe à vapeur que lorsqu'il est simplement préservé par une couche isolante ; elle est moindre avec vapeur surchauffée qu'avec vapeur saturée ; elle varie selon le degré de la détente, selon la grandeur de la course l par rapport à la course totale L.

A ce point de vue donc déjà, il est bien clair qu'une théorie correcte ne peut être établie qu'*a posteriori*, c'est-à-dire qu'après l'étude expérimentale de chaque système spécial de machine.

Ici cependant aussi déjà il n'y a nulle contradiction entre les phénomènes observés directement sur la machine à vapeur et les équations de la Thermodynamique, puisque c'est, au contraire, à l'aide de ces équations mêmes que nous parvenons à constater la condensation pendant l'admission et la valeur numérique de cette condensation.

Passons à ce qui concerne l'évaluation du travail de la détente.

L'équation générale

$$dQ = Mc\,dt + d.mr - \frac{mr}{T}\,dT$$

nous permet de déterminer : 1° ou bien ce qu'il faut ajouter ou retrancher de chaleur à une masse de vapeur et de liquide M qui se détend, pour que la masse initiale m_0 de vapeur devienne $m_1 <=> m_0$; 2° ou ce que devient cette masse m_0 lorsqu'on ajoute ou retranche *d'une manière donnée* une quantité donnée aussi de chaleur dQ.

D'un autre côté, étant connues les sommes initiales et finales U_0, U_1 et la quantité Q de chaleur ajoutée ou retranchée pendant la détente, l'équation générale

$$F_d = E(Q + U_1 - U_0)$$

ou, en écrivant pour U les valeurs convenables,

$$F_d = \left[\left(M\int_{t_0}^{t_1} c\,dt + m_1\rho_1 - m_0\rho_0\right) + Q\right]E$$

nous donne le travail de la détente, de *quelque manière qu'ait eu lieu l'addition et la soustraction* Q.

Dans les théories génériques de la machine à vapeur, où l'on ne tient pas compte de l'intervention des parois, on pose implicitement $dQ = 0$. L'équation générale prend alors la forme

$$Mc\,dt + d.mr - \frac{mr}{T}\,dt = 0;$$

d'où résulte l'équation remarquable, donnée dès l'origine par M. Clausius,

$$Mc_m \log\frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0},$$

équation qui, résolue par rapport à m_1, donne

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{m_0 r_0}{T_0} + Mc_m \log\frac{T_0}{T_1}\right),$$

et qui nous permet de déterminer la quantité finale de vapeur m_1 lorsque nous connaissons la chute de température due à la détente.

En posant $Q = 0$ dans notre équation F_d et en remplaçant U_0 et U_1 par leurs valeurs

$$U_0 = M\int_0^{t_0} c\,dt + m_0\rho_0,$$

$$U_1 = M\int_0^{t_1} c\,dt + m_1\rho_1,$$

elle devient

$$F_d = E\left(M\int_{t_0}^{t_1} c\,dt + m_1\rho_1 - m_0\rho_0\right)$$

ou

$$F_d = E[m_1 \rho_1 - m_0 \rho_0 - M(q_0 - q_1)];$$

d'où il résulte

$$F_d = E\left\{-M(q_0 - q_1) + \frac{\rho_1 T_1}{r_1}\left[M c_m \log\left(\frac{T_0}{T_1}\right) + \frac{m_0 r_0}{T_0}\right] - m_0 \rho_0\right\},$$

équation qui à son tour nous permet de déterminer le travail de la détente lorsque nous connaissons l'abaissement de température $T_0 \equiv T_1$.

Il nous est maintenant facile d'apercevoir comment les données de l'expérience ont pu nous amener à condamner, non point du tout les équations qui précèdent, mais seulement leur usage, leur application à la machine à vapeur. Il nous est tout aussi facile de comprendre comment cette espèce de critique expérimentale, bien loin d'infirmer les équations de la Thermodynamique, en fournit, au contraire, une des plus belles vérifications.

D'après la manière dont ont été conduites nos expériences, la pression initiale P_0 et la pression finale P_1 de la vapeur dans le cylindre étaient connues, non par un calcul quelconque, mais par une mesure directe et précise faite sur place. On connaissait donc par contre-coup, et d'une façon tout aussi précise, les températures t_0 et t_1, répondant à P_0 et à P_1, puisque la vapeur était toujours saturée. Nous avions, par suite aussi, les valeurs de r, q, ρ, γ. Les diagrammes tracés soit par l'indicateur de Watt, soit par le pandynamomètre, permettaient de déterminer d'une manière précise le moment où cessait l'admission de la vapeur et, par suite, le volume *offert* à la vapeur pendant l'admission. Les valeurs de m_0 et de m_1, c'est-à-dire celles des quantités initiale et finale de vapeur, étaient donc fournies par un calcul très-simple basé

sur l'expérience. En un mot, les deux produits $\frac{m_0 r_0}{T_0}$ et $\frac{m_1 r_1}{T_1}$ étaient fournis réellement par l'expérience, quoique sous forme indirecte.

Or, en posant

$$M c_m \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}$$

et en écrivant pour $m_0 r_0 . T_0, m_1 r_1 : T_1, T_0, T_1, c_m$ les valeurs tirées de n'importe laquelle de nos expériences, il se trouve que jamais l'égalité précédente n'est satisfaite. Il résulte de là que l'hypothèse $dQ = 0$ est fausse, et qu'il est absolument impossible d'admettre que les parois des cylindres se comportent, ainsi qu'on l'admettait, comme de simples *réceptacles géométriques*.

Il fallait donc reprendre l'équation

$$dQ = Mc\,dt + d.mr - \frac{mr}{T} dT,$$

et chercher à écrire pour dQ une fonction convenable qui permît l'intégration. L'idée la plus naturelle était de poser

$$\frac{dQ}{T} = Mc \frac{dt}{T} + d\left(\frac{mr}{T}\right),$$

d'où

$$\int_{T_0}^{T_1} \frac{dQ}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0},$$

la forme de l'intégrale restant d'ailleurs pour le moment inconnue au point de vue théorique. Après bien des recherches infructueuses à ce dernier point de vue, je me suis décidé à rentrer ici encore dans la voie tracée en quelque sorte par la méthode expérimentale elle-même. Comme l'action des parois ne consiste nullement à prendre ou à céder de la chaleur à une masse gazeuse, mais à condenser partiellement une masse

de vapeur saturée, ou à évaporer partiellement une masse d'eau en contact immédiat avec elles, j'ai pensé que l'hypothèse la plus approchée de la vérité consistait à considérer la partie active des parois comme faisant en quelque sorte partie de la vapeur et de l'eau présentes, et comme ayant continuellement la même température qu'elles. Quelle que soit, en effet, la température de la périphérie interne du métal, l'eau qui la recouvre s'évapore toujours et nécessairement à une température qui répond au point de saturation de toute la masse, et il en est de même de la vapeur qui se condense contre les parois.

L'exactitude de cette manière de représenter les phénomènes a été pleinement sanctionnée par l'expérience. J'ai déjà montré comment cette vérification a lieu; il est, je pense, superflu d'y revenir; mais ce qu'il est utile de faire voir, c'est la différence qui existe entre les résultats de l'évaluation du travail F_d, selon qu'on se tient dans l'hypothèse inadmissible $dQ = 0$ ou qu'on pose, au contraire,

$$dQ = (M + \mu)c\,dt,$$

μ étant précisément la masse d'eau qui *calorifiquement* équivaut à la *masse active* des parois.

Je prends comme exemple la première machine à vapeur sans enveloppe que nous avons examinée (p. 23).

La dépense en vapeur et en eau vésiculaire était de $0^{kg},1122$ par coup de piston. En faisant le produit de la densité de la vapeur (dans le cylindre) par le volume offert, nous avons trouvé que le poids de vapeur s'élevait à $0^{kg},04214$.

Si l'on ne tient pas compte de l'action des parois, il en résulte que la vapeur entraînait $(0,1122 - 0,04214)$, soit 0,07006 d'eau vésiculaire, ce qui était complétement faux. En introduisant dans notre équation ($dQ = 0$) les valeurs

convenables, elle devient

$$0,1122.1,00776 \log\left(\frac{424,99}{353,8}\right) = m_1\left(\frac{549,95}{353,8}\right) - \frac{0,04214.499,24}{424,99};$$

d'où l'on tire pour le poids final de vapeur

$$m_1 = 0^{kg},045181.$$

En multipliant l'espace final offert par la densité de la vapeur répondant à la pression finale 5010 kilogrammes, nous avons trouvé en réalité

$$m_1 = 0,065627.$$

La valeur que nous venons d'obtenir par l'hypothèse $dQ = 0$ est donc entachée d'une erreur considérable. Conservons-la pourtant, et voyons ce qu'elle nous donne pour AF_d ou F_d.

Nous avons ici

$$U_0 = 0,1122.153,65 + 0,04214.455,05 = 36^{cal},42,$$
$$U_1 = 0,1122.81,24 + 0,045181.511,45 = 32^{cal},22.$$

Il résulte de là

$$AF = 4^{cal},2$$

pour la chaleur consommée par le travail. Nous avons trouvé en réalité, par la surface des diagrammes,

$$AF_d = 5,7.$$

L'erreur à laquelle conduit l'hypothèse $dQ = 0$ s'élève donc à

$$\frac{5,7 - 4,2}{5,7} = 0,163,$$

soit à plus de 16 pour 100.

Prenons encore pour exemple la machine identique à la précédente, mais marchant avec enveloppe.

Cette machine dépensait par coup de piston $0^{kg},1205$ de vapeur et d'eau saturées. Le cylindre ne pouvait admettre que $0^{kg},06648$ de vapeur. En partant de l'hypothèse $dQ = 0$, il résulterait de là que la vapeur entraînerait

$$0,1205 - 0,06647, \quad \text{soit} \quad 0^{kg},05402,$$

ou plus de 40 pour 100 d'eau!

Notre équation générale

$$Mc_m \log\left(\frac{T_0}{T_1}\right) = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}$$

devient ici

$$0,1205.1,00776 \log\left(\frac{425,49}{365,92}\right) = m_1\left(\frac{541,404}{365,92}\right) - \frac{0,066458.498,88}{425,49},$$

d'où

$$m_1 = 0,0650437,$$

ce qui signifierait que le poids de vapeur diminue. Nous avons trouvé, au contraire, directement qu'il s'accroît notablement.

Nous avons pour les valeurs de U_0 et U_1

$$U_0 = 0,1205.153,64 + 0,066458.454,62 = 48^{cal},73,$$
$$U_1 = 0,1205.93,51 + 0,0650437.501,88 = 43^{cal},71.$$

Et comme, ainsi que plus haut, la détente est censée se faire sans addition de chaleur externe, il vient

$$AF_d = 48^{cal},73 - 43,91 = 4^{cal},82.$$

Les diagrammes donnaient

$$AF = 8^{cal},4.$$

L'erreur à laquelle conduit $dQ = 0$ s'élève ici à

$$\frac{801 - 481}{802} = 0{,}398,$$

ou près de 40 pour 100.

On arrive donc, lorsqu'on fait abstraction de l'action des parois, à des résultats tout aussi inexacts dans l'évaluation du travail de la détente que dans celle de la dépense en vapeur.

Le résumé de tout ce qui précède est fort net et précis. Le lecteur l'aura déjà fait par lui-même.

1° Nous avons vu que l'analyse expérimentale de la machine à vapeur, appuyée sur l'emploi des équations fondamentales de la Thermodynamique, met à nu les phénomènes *intimes* qui se passent dans ce moteur et fournit en même temps par contre-coup une admirable vérification de ces équations jusque dans les plus minimes détails. Là où les équations semblent échouer, elles sont simplement inapplicables, en vertu de raisons qu'il est facile de reconnaître et qui reposent sur les principes mêmes de la Thermodynamique. Tel était, par exemple, le cas de la machine à deux cylindres, où l'équation

$$dQ = Mc\,dt + dmr - \frac{mr}{T}\,dT$$

a conduit à des résultats faux et où l'équation toujours applicable

$$AF_d = Q + U_1 - U_0$$

a seule trouvé son application correcte.

2° Mais nous voyons aussi qu'il est absolument impossible d'édifier *a priori* une théorie de la machine à vapeur d'eau douée d'un caractère scientifique et exact. Et ce que nous disons de la machine à vapeur d'eau s'étend certainement à

tous les autres moteurs à vapeur (éther, sulfure de carbone, etc.) qu'on pourra substituer à celle-ci; ce que nous disons s'étend dans certaines limites aux moteurs à gaz eux-mêmes. Toutefois, en ce qui concerne ces derniers, nous aurons à nous occuper d'autres considérations pratiques, qui au cas particulier ont plus d'importance encore que tout ce que nous avons conclu quant aux moteurs à vapeur.

Découle-t-il de ce qui précède qu'une théorie générique quelconque soit inutile, ou qu'il faille renoncer désormais à chercher une théorie proprement dite?

Une telle conclusion serait non-seulement exagérée, mais absurde. En ce qui concerne la construction des moteurs tout d'abord, il n'est pas nécessaire d'avoir plus qu'une approximation quant aux effets dynamiques qu'on veut obtenir. Lorsque, dans les arts industriels, on établit un moteur, on a toujours soin de se donner une marge considérable pour suppléer non aux besoins du moment, mais à ceux de l'avenir. Telle machine qui n'était appelée au début qu'à donner 100 chevaux, par exemple, sera peu à peu chargée au double, au triple, et personne ne songera à faire au constructeur le reproche d'avoir outrepassé les exigences du moment.

En ce qui concerne le côté scientifique de la question, il est clair encore que la théorie générique d'un moteur est en quelque sorte l'assise fondamentale de sa théorie pratique ou expérimentale. Ce que nous avons de plus simple et peut-être de seul possible à faire, c'est de commencer par faire abstraction de l'influence du récipient qui nous donne le travail, d'établir *a priori* une approximation première, et puis de tenir compte *a posteriori* de cette influence en la considérant comme un élément perturbateur, et en l'introduisant sous forme de facteur numérique dans les équations.

L'édification des théories, considérée au point de vue de

la réalité physique où nous nous sommes placés, présente sans doute des difficultés qu'on n'avait pas soupçonnées, et exige une série de recherches spéciales qu'il est impossible de faire ailleurs que sur les moteurs thermiques eux-mêmes. Mais les difficultés dont je parle et les travaux qu'elles nécessitent pour être surmontées présentent aussi un intérêt scientifique tout neuf et donnent à l'étude des moteurs un caractère fort original. Les Mémoires qu'ont publiés ou que sont en train de publier sur ce sujet M. Leloutre et M. Hallauer soit en commun, soit chacun de son côté, avanceront déjà considérablement la solution du problème général. Ici je ne pourrais, sans sortir complétement du cadre de cet Ouvrage, aborder même de loin un problème de cette nature, et je renverrai aux travaux de mes deux amis et anciens collaborateurs ceux de mes lecteurs que ce sujet intéressera de plus près. Je pense bien faire cependant en montrant sous forme presque familière quelques-unes des conséquences qui ont découlé de l'ignorance complète où l'on était de la grandeur de l'influence des parois métalliques.

Ainsi que nous savons maintenant, cette influence est par trop puissante pour qu'on puisse en faire abstraction sans aboutir à des erreurs considérables. D'un autre côté, cette influence, facile à indiquer et à caractériser sous forme générale, est au contraire des plus difficiles à exprimer *a priori* en valeurs numériques. Nous aurions, par exemple, très-bien pu dire qu'une machine à deux cylindres, avec ou sans enveloppe, devra se comporter tout autrement qu'une machine à cylindre unique, avec ou sans enveloppe aussi; mais il ne nous eût pas été possible de faire *a priori* un calcul d'une exactitude un peu tolérable sur la grandeur numérique des différences obtenues. Ces considérations donnent la clef d'un bon nombre de discussions qui existent depuis longtemps entre les ingé-

nieurs ou les constructeurs sur certaines questions qui paraissent reposer exclusivement sur des faits faciles à élucider.

J'ai déjà dit que les effets de l'enveloppe ou chemise à vapeur de Watt, par exemple, avaient été alternativement prônés ou niés sans que le public parvînt à savoir à quoi s'en tenir sur la réalité des choses. Au dire des uns, l'enveloppe ne produirait aucun résultat utile; au dire des autres, elle donnerait jusqu'à 40 pour 100 d'excédant de travail avec une même dépense en vapeur. Il nous est aisé d'apercevoir l'origine d'assertions aussi divergentes et de reconnaître ce qu'elles peuvent, dans de justes limites, bien entendu, avoir de fondé les unes et les autres. Le mode essentiel d'action de l'enveloppe consiste à diminuer la quantité R_c de chaleur que la vapeur enlève aux parois au moment où elle quitte le cylindre et se jette au condenseur, et à accroître la quantité AF_d de chaleur que consomme le travail de la détente, autrement dit à accroître ce travail lui-même; mais cette action si nette varie dans sa forme avec la forme même de la machine. Dans l'étude de la machine à cylindre unique, nous avons trouvé que, tout en diminuant R_c et en augmentant AF_d, la valeur de l'enveloppe ne cédait en définitive que peu de chaleur à celle du cylindre pendant la détente, et qu'en somme la plus grande partie de la chaleur utilement cédée par les parois était celle même que la vapeur avait abandonnée au métal pendant l'admission.

L'étude de la machine à deux cylindres (Woolf) nous a, au contraire, montré que c'est la chaleur cédée par la vapeur de l'enveloppe qui surtout accroissait AF_d. Devant des différences aussi frappantes dérivant de détails de construction en apparence presque insignifiants, nous sommes amenés à reconnaître que telle machine à un cylindre et sans enveloppe peut fort bien, par suite de quelque détail de construction,

mieux utiliser que telle autre la chaleur donnée aux parois pendant l'admission. Il n'est pas impossible, il est même fort probable que le rapport entre AF_d et R_c dépend par exemple, entre autres, du rapport qui existe entre le diamètre d'un cylindre et la course du piston, ou aussi du rapport de volume total du cylindre et du volume offert pendant l'admission. Cela posé, il est évident que l'enveloppe donne des résultats utiles d'autant plus faibles que la machine rendra déjà mieux par elle-même, et qu'au contraire l'enveloppe donne des résultats d'autant plus beaux que AF sera d'abord plus petit par rapport à R_c.

En un mot, les résultats donnés par l'enveloppe peuvent et doivent varier dans des limites assez étendues, osciller par exemple entre 10 et 25 pour 100.

Dans des expériences soit dynamométriques, soit calorimétriques, qui ne sont conduites qu'avec un soin médiocre, des différences de 10 pour 100 entre les résultats obtenus ne s'aperçoivent d'ordinaire plus. Avec une machine dont l'enveloppe ne donne que 10 pour 100, on pourra croire que le résultat est nul; avec une autre dont l'enveloppe donne 25 pour 100, on pourra conclure à 35 pour 100. Si, en outre, nous faisons maintenant une part indispensable à l'esprit d'exagération, plus fréquent qu'on ne croit, même chez des hommes sérieux et intelligents, on n'est plus étonné des résultats absolument nuls ou par trop élevés que les divers observateurs ont prêtés à l'action de l'enveloppe.

Je passe à l'examen d'un autre perfectionnement dont les résultats ont été, s'il se peut, plus exagérés encore en plus ou en moins que ceux de l'enveloppe : je veux parler des effets de la vapeur surchauffée, dont l'emploi est relativement récent. Ici toutefois je ne m'arrêterai pas à discuter et à expliquer les jugements opposés qui ont été émis à ce sujet. En

mettant de côté quelques travaux excellents, mais purement théoriques, en ne nous arrêtant qu'au jugement critique de ceux qui se donnent encore aujourd'hui le titre de praticiens, nous nous heurterions à des opinions qui reposent sur tout autre chose que sur l'observation réelle des faits et sur l'esprit impartial d'investigation scientifique. L'examen d'opinions et de jugements de cet ordre sort complétement du cadre d'un ouvrage de science. Le lecteur, je pense, ne m'en voudra pas si je passe outre et si je ne parle que d'observations que j'ai faites moi-même et dont je puis garantir l'exactitude, si singuliers que pourront sembler les résultats au premier abord.

L'action de la surchauffe consiste, en un sens comme celle de l'enveloppe, à diminuer la perte R_c et à accroître le travail AF_d; mais le but est atteint d'une façon encore plus favorable, en ce sens que non-seulement la vapeur apporte en elle-même aux parois la chaleur nécessaire pour l'accroissement de AF_d, mais que la quantité condensée pendant l'admission et à évaporer ensuite de nouveau se trouve considérablement diminuée.

De ce seul énoncé il découle évidemment que l'avantage obtenu par l'application de la surchauffe ne peut être énoncé en un chiffre absolu et unique; il dépend, en thèse générale, du rapport qui existe déjà entre AF_d et R_c avant l'emploi de la vapeur surchauffée. Il est nécessairement plus faible avec une machine pourvue d'une enveloppe et bien conditionnée d'ailleurs, qu'avec une machine dont le cylindre est protégé seulement par un manteau isolant donnant R_c très-grand par rapport à AF_d. C'est là, en effet, ce que j'ai vérifié de point en point.

Il semble à première vue, d'après cela, que les résultats donnés par la surchauffe seront toujours d'autant plus beaux

que la machine à laquelle se fait l'application a par elle-même un rendement plus mauvais avec vapeur saturée. Il n'en est pourtant pas ainsi, et la structure particulière d'une machine qui rend très-mal avec vapeur saturée pourra amener un résultat absolument nul, ou un rendement plus mauvais encore, lorsqu'on recourra à la vapeur surchauffée. Je vais citer en ce sens un exemple des plus frappants; il m'a, au début, apparu comme une anomalie inexplicable.

Les premières expériences que j'ai faites avec la vapeur surchauffée ont porté sur une machine à deux cylindres (Woolf) avec enveloppe à vapeur parfaitement protégée par un manteau isolant. L'économie de chaleur, quoique modérée, était pourtant bien nette et s'élevait à 12 ou 15 pour 100. Toutefois je m'aperçus bientôt que, par suite de l'évaporation trop rapide des graisses, les pistons souffraient de la chaleur trop considérable cédée par la vapeur de l'enveloppe. J'essayai alors de faire arriver la vapeur directement au tiroir de distribution du petit cylindre et de laisser l'enveloppe vide. Le résultat obtenu fut des plus satisfaisants; sans rendre aussi bien que précédemment, la machine donnait pourtant, sous forme désormais permanente, 8 ou 10 pour 100 d'économie, comparativement avec ce qu'elle rendait avec vapeur saturée et avec son enveloppe. La vapeur surchauffée, en un mot, donnait ici à la fois les effets dynamiques de l'enveloppe, plus un excédant de 8 pour 100 d'économie en chaleur. Ce résultat, à cette époque (1855), me semblait devoir être général. Un industriel des environs m'offrait d'essayer aussi la vapeur surchauffée. Sa machine était à deux cylindres et sans enveloppe à vapeur. Je ne doutais pas un instant d'un succès complet, je m'attendais à 25 ou 30 pour 100 au moins d'économie. L'échec le plus complet cependant m'attendait au bout de cette expérience. Le résultat économique fut non-

seulement nul, mais légèrement négatif. Bien loin de gagner ce que j'attendais, la machine consommait 3 ou 4 pour 100 de plus. Les raisons d'un tel insuccès m'échappaient alors : ce n'est que tout récemment que j'ai pu les élucider; elles étaient pourtant fort simples. La machine en question était, il est vrai, à deux cylindres; mais, au lieu d'être distincts et séparés par un intervalle plein d'air de près de $0^m,3$, comme dans la première machine, ils étaient coulés en une même masse de fonte; de plus, au lieu d'avoir deux tiroirs séparés aussi, l'un pour l'admission, l'autre pour l'échappement, ils n'avaient qu'un tiroir unique, fort ingénieusement combiné d'ailleurs (au point de vue de la Mécanique s'entend). La vapeur était par ce tiroir unique dirigée alternativement au haut et au bas du petit cylindre, au bas et au haut du grand, et enfin au condenseur. Il résultait de là deux faits défavorables des plus importants : 1° la chaleur amenée par la vapeur au petit cylindre pouvait traverser les parois communes pour aller au grand; ce transport de chaleur, tout en accroissant AF, ce qui eût été favorable, accroissait aussi et nécessairement la condensation dans le petit cylindre pendant l'admission, en d'autres termes, accroissait la dépense de vapeur; 2° la vapeur mêlée d'eau après la détente dans le grand cylindre traversait, disons-nous, la boîte du tiroir d'admission chauffée à 240 degrés par la vapeur arrivant de l'appareil de surchauffe; toute l'eau condensée devait donc être évaporée instantanément pendant ce passage, et, par conséquent, la chaleur apportée se rendait de fait en pure perte au condenseur.

Cet exemple frappera certainement le lecteur comme il m'a frappé moi-même. Loin de constituer une anomalie, il s'explique très-simplement; mais, il faut bien le dire, il s'explique *a posteriori*. Il nous montre sans réplique combien la

théorie générique, la seule d'ailleurs à édifier *a priori*, s'éloigne dans ses résultats de la théorie que j'ai appelée *pratique* ou *expérimentale*. Il légitime l'association de deux mots qui semblaient d'abord en contradiction formelle l'un avec l'autre : *théorie pratique*.

CHAPITRE III.

PARALLÈLES ENTRE QUELQUES-UNS DES MOTEURS THERMIQUES CONNUS DE NOS JOURS.

Les moteurs thermiques peuvent se diviser en deux classes bien distinctes :

1° Dans les uns, le corps soumis à l'action alternative du chaud et du froid (addition et soustraction de chaleur) conserve son même état physique. Dans cette classe se rangent toutes les machines à gaz essayées ou proposées jusqu'ici.

2° Dans les autres, le corps intermédiaire change d'état au moins deux fois; il passe de l'état liquide à l'état de vapeur saturée ou surchauffée et revient ensuite à sa forme initiale. Dans cette classe se rangent toutes les machines à vapeur essayées ou proposées et, j'ajoute, possibles.

Ce sont ces deux classes que je me propose de comparer, d'abord sous forme tout à fait générale, et puis en entrant dans quelques considérations de détails.

Si nous voulions nous limiter dans le cercle de la réalité et de la pratique usuelle et courante, notre examen serait fort court; il se bornerait à peu près exclusivement à la machine à vapeur, que nous avons étudiée déjà de très-près dans les paragraphes précédents. Prônées outre mesure à leur origine, appelées, disait-on, à se substituer dans un avenir prochain à la machine à vapeur, les diverses machines à gaz, dites assez improprement *machines caloriques*, ont, en effet, peu à peu disparu de la scène (je ne compte pas, comme de juste, les ap-

paritions souvent bruyantes qu'elles font encore à chaque exposition universelle). A part les charmantes machines à gaz détonant inventées par M. Lenoir et rendues tout à fait usuelles et pratiques par M. Hugon, mais aptes seulement à donner de petites forces (8 à 10 chevaux au plus, je crois), les autres moteurs à gaz n'ont, on peut l'affirmer sans injustice, jamais rendu de services réguliers et continus en Mécanique appliquée, et à ce titre nous n'aurions plus lieu d'en parler.

Il ne serait pourtant ni logique ni prudent de procéder d'une façon aussi exclusive et de partir du passé pour préjuger de l'avenir. Les causes des insuccès des moteurs de la première classe sont trop faciles à déterminer; elles sont trop élémentaires pour qu'un jour ou l'autre on ne les élimine pas en partie au moins. Il n'est même nullement nécessaire d'attendre patiemment une découverte nouvelle pour reconnaître comme possible que la machine à gaz puisse un jour prendre un caractère pratique. Elle ne détrônera certes jamais la machine à vapeur, comme on l'avait pompeusement annoncé; mais elle s'y substituera ou s'y ajoutera peut-être avec avantage dans certains cas limités, faciles à définir.

Je l'ai dit à plusieurs reprises déjà, la théorie générique de la machine à vapeur et celle de la machine à gaz ont été faites de main de maître, par M. Clausius d'abord, et puis plus tard par M. Zeuner; celle des générateurs à gaz a été présentée de tous les côtés sous des formes tantôt correctes, tantôt fautives. En nous plaçant nous-mêmes à ce point de vue, il nous serait assez difficile de dire quelque chose d'utile ou d'inutile qui n'ait été répété maintes et maintes fois. En nous plaçant, comme je l'ai fait dans tout ce Chapitre, sur le domaine d'une critique expérimentale ayant l'analyse pour instrument de contrôle, je pense, au contraire, qu'il nous

sera possible d'arriver à des résultats intéressants, originaux même au point de vue de la science pure, et en tous cas utiles.

Voyons le fort et le faible des deux classes de machines thermiques que nous avons définies : machines où le corps intermédiaire reste au même état physique; machines où ce corps change d'état. Voyons tout d'abord sur quoi reposait l'espèce d'engouement général dont les premières ont été l'objet.

L'une des principales critiques qu'on a toujours alléguées contre les machines à vapeur, c'est que pour l'évaporation d'un liquide quelconque, mais de l'eau surtout, il faut dépenser une quantité énorme de cette chaleur, autrefois appelée *latente*, et qu'aujourd'hui on sait être employée en travail interne. Pour évaporer, à 5 atmosphères par exemple, 1 kilogramme d'eau prise à zéro, il faut d'abord porter le liquide à 152°,22; pour cela, il faut lui donner $153^{cal},74$, qui déjà semblent perdues; et puis ensuite il faut dépenser $499^{cal},19$ sur lesquelles $44^{cal},19$ seulement sont employées à produire 425.44,19, soit 18781 kilogrammètres de travail externe, tandis que 455 calories ou 193375 kilogrammètres paraissent dépensés et sacrifiés en pure perte. La Thermodynamique, étudiée superficiellement, paraît confirmer ce jugement, puisqu'elle nous apprend que ces 455 calories qu'on croyait latentes sont dépensées en travail interne, en un travail moléculaire pour nous perdu. « Dans la machine à gaz, disait-on, un pareil vice n'existe pas. Le corps n'y change pas d'état, et, par la nature même de cet état, le travail interne peut être considéré comme nul ou du moins négligeable. Presque toute la chaleur dépensée est donc ici employée en travail externe, utile. » On ne s'est même pas toujours borné à cette restriction *presque toute;* un prétendu perfectionnement, apporté

à l'une des premières machines à gaz exécutées sur une grande échelle, a jeté le public entier dans l'erreur. Je veux parler des tamis-respirateurs qui devaient prendre au gaz chaud toute la chaleur non employée en travail et la donner au gaz froid en diminution de celle qu'avait à fournir le foyer.

Cet ensemble de raisonnements, qui ont été présentés dans des ouvrages de grand mérite d'ailleurs, et que, pour ma part, j'ai entendu faire dans le temps par neuf personnes sur dix, non prises au hasard, mais instruites en Physique et en Mécanique, ces raisonnements, dis-je, sont faux à deux points de vue distincts.

PREMIER POINT DE VUE.

Examen du rôle que joue dans les moteurs à vapeur le calorique autrefois appelé latent.

Qu'en est-il d'abord de ce sacrifice de calorique latent de l'ancienne Physique, de chaleur employée en travail interne de la Physique moderne, sacrifice inhérent, dit-on, aux machines à vapeur?

La seconde Proposition de la Thermodynamique nous apprend que, dans une machine parfaite ou remplissant les conditions du cycle fermé, il est fort indifférent que le corps employé à subir l'action de la chaleur change d'état ou non, qu'il se décompose même chimiquement, pourvu que pendant tout le cours du cycle il n'y ait aucun changement de température sans un travail externe ou interne, positif ou négatif équivalent, et pourvu, par suite, qu'à la fin du cycle le corps revienne rigoureusement, sous tous les rapports, à son état initial. En ce sens, la question serait tranchée déjà ; il n'y

aurait nulle différence entre la valeur économique des machines de nos deux classes. Ce n'est pourtant pas à un jugement d'une forme presque dogmatique que nous devons nous borner ici. Je l'ai déjà fait remarquer à plusieurs reprises, ce qui fait qu'un moteur peut mieux rendre qu'un autre, c'est que précisément, par la nature du corps employé, il se conforme mieux que l'autre aux conditions mêmes du cycle fermé; et puis, il faut l'avouer aussi, la Proposition II, facile à saisir, facile même à démontrer quant aux gaz, est beaucoup plus difficile à comprendre dans ses raisons d'existence, quand on passe aux moteurs où le corps intermédiaire change d'état.

Cherchons donc à mieux élucider la question sous tous les rapports; la chose est plus facile qu'il ne semble d'abord.

Si nous désignons, comme nous l'avons déjà fait, par f et par h le travail externe et le travail interne correspondants, nous avons, pour la première et pour la troisième période du cycle,

$$Q_0 = A(f_0 + h_0),$$
$$Q_1 = A(f_2 + h_2);$$

Q_0 est la quantité de chaleur dépensée pendant la dilatation à température constante absolue, T_0 et Q_1 est la quantité de chaleur rendue par le travail de compression à température constante absolue T_1. En vertu de la Proposition I de la Thermodynamique, nous avons

$$Q_0 - Q_1 = AF_e,$$

F_e ou le travail externe total recueilli à la fin du cycle étant nécessairement proportionnel au déficit de chaleur $Q_0 - Q_1$, ou à la différence entre la quantité dépensée et la quantité retrouvée.

De cette égalité il résulte immédiatement

$$AF_e = A(f_0 + h_0) - A(f_2 + h_2)$$

ou

$$F_e = f_0 + h_0 - f_2 - h_2.$$

Mais nous avons deux autres égalités qui se conçoivent et se formulent tout aussi aisément. Il est clair, d'abord, que le travail externe total F_e est égal à la somme et à la différence des travaux externes répondant à chaque période du cycle. En d'autres termes, on a tout naturellement

$$F_e = f_0 + f_1 - f_2 - f_3;$$

f_1 et f_3 représentent, comme on sait, le travail rendu par la détente sans addition de chaleur et par la compression sans soustraction de chaleur.

Si, d'un autre côté, nous désignons par h_1 et h_3 le travail interne qui accompagne f_1 et f_3, on a l'équation

$$h_0 + h_1 - h_2 - h_3 = 0;$$

car, ainsi que M. Clausius l'a fait remarquer le premier, quels que soient les changements physiques et chimiques que subit un corps, la somme totale du travail interne est nécessairement nulle quand le corps est revenu rigoureusement et sous tous les rapports à son état primitif.

Si nous ajoutons maintenant cette dernière somme 0 à la somme F_e, on a

$$F_e = f_0 + h_0 + f_1 + h_1 - f_2 - h_2 - f_3 - h_3,$$

et, en vertu de l'égalité

$$F_e = f_0 + h_0 - f_2 - h_2,$$

il vient

$$0 = f_1 + h_1 - f_3 - h_3;$$

ce qui nous apprend que le travail total de la détente sans addition de chaleur est nécessairement égal au travail total de la compression sans soustraction de chaleur.

Cette suite d'égalités, auxquelles nous arrivons sans aucune hypothèse quelconque sur la nature des phénomènes, mérite au plus haut point de fixer l'attention du lecteur. Elles vont nous montrer ce qu'il en est de cette prétendue perte de chaleur, de ce sacrifice de *calorique latent,* d'où l'on partait pour condamner la machine à vapeur.

Dans une machine à gaz et en vertu de la constitution même du corps intermédiaire, on a très-sensiblement $h = 0$ dans toutes les quatre périodes. Il vient par conséquent

$$F_e = f_0 - f_2 \quad \text{et} \quad f_1 = f_3,$$

c'est-à-dire que le travail externe de la détente sans addition de chaleur est égal au travail externe de la compression sans soustraction de chaleur, et que le travail F_e est égal à la simple différence de celui qu'on récolte et de celui qu'on dépense pendant les périodes de détente sans addition de chaleur et de compression, sans soustraction de chaleur.

Il n'en est plus ainsi pour les machines à vapeur. Nous avons ici, il est vrai,

$$f_1 + h_1 = f_3 + h_3,$$

mais cette égalité concerne la totalité du travail interne et externe et non point ce dernier seul. Nous en tirons

$$f_1 - f_3 = h_3 - h_1,$$

équation qui nous apprend que le bénéfice de la détente peut

fort bien n'être pas nul, comme il en est pour la machine à gaz.

Si, dans l'équation

$$F_e = f_0 + h_0 - f_2 - h_2,$$

où F_e est constant pour l'unité de dépense de chaleur entre deux températures absolues T_0 et T_1 constantes aussi, nous supposons $f_2 + h_2$ invariable, et f_0, h_0 variables, nous voyons qu'il faut, pour que l'égalité subsiste, que h_0 grandisse si f_0 diminue, c'est-à-dire qu'il faut que la dépense en calorique dit *latent* croisse si le travail externe récolté pendant la première période diminue. Ce résultat semble paradoxal; mais de

$$h_0 + h_1 - h_2 - h_3 = 0$$

nous tirons

$$h_0 - h_2 = h_3 - h_1,$$

équation qui, comparée à

$$f_1 - f_3 = h_3 - h_1,$$

nous apprend que, si h_0 grandit, h_3 grandit de même, h_2 et h_1 étant considérés comme constants, et que, si h_3 grandit, f_3 grandit aussi. Tout paradoxe disparaît dès ce moment, et nous voyons que la dépense Ah_0, que nous croyions perdue, nous est de fait restituée en bénéfice pendant le travail de la détente.

Pour bien faire saisir ce qui précède, il n'est peut-être pas superflu de donner un exemple d'application numérique.

Proposons-nous d'abord de déterminer le travail F_e, f_0, f_1, f_2, f_3 fourni par un poids de $4^{kg},1507$ ou 1 mètre cube d'air atmosphérique à $152^{\circ},22$ et à 5 atmosphères ou 51666 kilogrammes de pression, auquel on fait parcourir le cycle fermé, entre 152,22 ou T = 425,07, et 50 degrés ou 322,85.

Dans la première période du cycle, laissons la détente se faire à température constante jusqu'à 1 atmosphère par exemple. Il vient

$$f_0 = P_0 V_0 \int_5^1 \frac{dP}{P} = P_0 V_0 \log 5,$$

et, comme $V_0 = 1^{mc}$, il vient

$$f_0 = 51666.2,3026 \log 5 = 83152^{kgm},$$

pour le travail de la première période.

Comme toute la chaleur fournie est employée en travail externe (le travail interne étant à peu près nul dans l'air atmosphérique), il vient

$$Q_0 = \frac{83152}{425} = 195^{cal},652.$$

Avec cette donnée, il nous est facile de déterminer f_2, f_1 et $-f_3$. On a, en effet, tout d'abord

$$Q_1 = 195^{cal},652 \frac{322,85}{425,07} = 148^{cal},6,$$

d'où

$$f_2 = -148,6.425 = -63155^{kgm},$$

et, puisque pour les gaz $f_1 = -f_3$, il vient

$$F_e = 83152 - 63155 = 19996^{kgm}.$$

Quant à la valeur de f_1 ou de f_3, elle est naturellement

$$f_1 = c_v \pi (T_0 - T_1) E,$$

soit

$$f_1 = 0,1687.4^{kg},15075.102^{\circ},22.425 = 30403^{kgm}.$$

Substituons maintenant l'eau à l'air atmosphérique, décrivons aussi le cycle entre 425°,07 et 322°,85 ou 152°,22 et

50 degrés. Voyons d'abord le poids d'eau à 152°,22 (et par suite à 5 atmosphères) qu'il faudra employer pour arriver au même travail externe total 19996 kilogrammètres.

Pour obtenir une même valeur de F_e entre T_0 et T_1, il faudra, d'après la Proposition II, que Q_0 et Q_1 soient les mêmes que précédemment. Il vient donc, pour notre poids d'eau à réduire en vapeur sous 5 atmosphères et à 152°,22,

$$Q_0 = Mr_0, \quad \text{d'où} \quad M = \frac{Q_0}{r_0} = \frac{195^{cal},652}{499,19} = 0^{kg},39194.$$

A 5 atmosphères, le volume de 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée est sensiblement

$$V_0 = 0^{mc},3636,$$

et pour celui de l'eau nous pouvons prendre $w = 0^{mc},001$. Il s'ensuit que le travail exécuté pendant la première période est

$$f_0 = (0,3636 - 0,001)0^{kg},39194.51665 = 7342^{kgm},5,$$

au lieu de 83152 que nous avons pour l'air. A 152,22 on a

$$\rho = 454^{cal},99;$$

d'où il suit que nous sacrifions, d'après les idées reçues autrefois,

$$425.454,99.0,39194 = 75790^{kgm}$$

en calorique latent.

Laissons notre volume

$$0,3636.0,39194 = 0^{mc},14212$$

se détendre sans addition de chaleur de 152,22 à 50 degrés. L'équation à laquelle nous avons eu recours à plusieurs re-

prises déjà, ou

$$Mc_m \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0},$$

nous donne

$$0{,}39194\ 1{,}00796 \log\left(\frac{42507}{32285}\right) = m_1 \frac{571{,}66}{322{,}85} - \frac{0{,}39194 . 499{,}19}{425{,}07},$$

d'où

$$m_1 = 0^{kg}{,}32131$$

pour le poids de vapeur qui reste à la fin de la détente.

Les valeurs des sommes U_0 et U_1 deviennent ici

$$U_0 = 0{,}39194 . 153{,}74 + 0{,}39194 . 454{,}99 = 238^{cal}{,}59,$$
$$U_1 = 0{,}39194 . 50{,}088 + 0{,}32131 . 536{,}12 = 191^{cal}{,}89.$$

Comme c'est la différence $U_1 - U_0$, soit $-46{,}7$, qui nous a donné le travail de la détente, il vient

$$f_1 = 425 . 46{,}7 = 19848^{kgm}.$$

La quantité de chaleur restituée au condenseur ayant la même valeur que ci-dessus, ou $148^{cal}{,}6$, on a pour le poids de vapeur qu'il faut condenser pendant la troisième période à la température constante $322^{\circ}{,}85$ ($t_1 = 50^{\circ}$)

$$m' = \frac{148{,}6}{r_1} = \frac{148{,}6}{571{,}66} = 0{,}25994.$$

A 50 degrés, la pression de la vapeur est $1250^{kg}{,}56$, et le volume du kilogramme est $12^{mc}{,}05$. Le travail négatif f_2 est donc

$$0{,}25994 . 12{,}049 . 1250{,}56 = 3917^{kgm},$$

au lieu de 63155 que nous avions avec l'air.

Cherchons enfin le travail de compression finale $-f_3$.

A la fin de la deuxième période du cycle, il nous restait

$0^{kg},32131$ de vapeur; la troisième période nous en a coûté $0^{kg},25994$. Il nous reste donc au commencement de la quatrième et dernière période

$$0,32131 - 0,25994 = 0^{kg},06137.$$

La somme U_0 est donc

$$0,39194.50,088 + 0,06137.536,12 = 52^{cal},53.$$

Lorsque toute la vapeur est liquéfiée par la compression, la somme finale devient

$$U_1 = 0,39194.153,74 + 0 = 60^{cal},257.$$

L'accroissement

$$60,26 - 52,53 = 7^{cal},73$$

étant dû à la dépense f_3, on a

$$f_3 = -425.7,73 = 3285^{kgm}.$$

Il vient ainsi pour F_e

$$F_e = 7343 + 19848 - 3917 - 3285 = 19989^{kgm},$$

valeur presque identique, comme de raison, à celle que nous avions trouvée avec l'air atmosphérique, la petite différence entre les deux nombres ne dérivant que des décimales que nous avons négligées dans le cours des calculs.

Ainsi donc, si la valeur finale est la même (et pour tous les corps possibles), il n'en est plus de même des valeurs partielles f_0, f_1, f_2, f_3 qui la composent. Tandis qu'avec l'air f_1 et $-f_3$ étaient égaux et donnaient un travail nul pour la détente suivie de la compression, tandis que F_e n'était formé que de la différence $f_0 - f_2$, ici c'est au contraire le travail positif final de la détente qui forme la plus grande partie du travail

gagné; cette partie s'élève en effet à $19848 - 3285 = 16563^{kgm}$; l'autre, celle que donne la différence des travaux à températures constantes T_0 et T_1, n'est que

$$7343 - 3917 = 3426^{kgm} \text{ ou } 4\tfrac{1}{2} \text{ fois moindre.}$$

Ainsi présentés, ces résultats semblent bizarres : on n'en aperçoit pas le pourquoi. Complétons-les en y ajoutant les diverses valeurs du travail interne, et ils prendront le plus haut degré de clarté.

Dans la première période du cycle, nous avons, avec l'air comme avec l'eau, dépensé $Q_0 = 195^{cal},652$. Comme le travail s'est exécuté à température invariable $T_0 = 425^{o},07$, toute la chaleur Q_0 a été utilisée en travail, et l'on avait pour celui-ci

$$425.195,652 = 83152^{kgm}.$$

Avec l'air, tout ce travail s'est manifesté *extérieurement* et a été *temporairement* recueilli. Avec l'eau, nous n'avons eu que 7343 kilogrammètres; $83152 - 7343 = 75809^{kgm}$ ont donc été consacrés à des actions moléculaires; désignons-les sous la forme $(75809)_i$. Dans la troisième période du cycle, nous avons restitué $148^{cal},6$, et, comme cette restitution a eu lieu à température invariable $T_1 = 322^{o},85$, elle a déterminé la dépense de travail $148^{cal},602.425 = 63155^{kgm},9$ pour l'air comme pour l'eau; mais avec l'air toute cette dépense a porté sur le travail externe; avec l'eau, elle n'a, au contraire, coûté que 3917 kilogrammètres, et le reste de la restitution ou

$$63155,9 - 3917 = (59238,9)_i$$

s'est fait en travail moléculaire qui ne nous coûte rien.

Avec l'air, le travail positif de la détente et le travail négatif de la compression se sont élevés à 30403. Avec l'eau, ce

nombre est nécessairement et absolument le même; mais il est formé de deux espèces de travaux : il est formé de 19848 kilogrammètres de travail externe et de

$$30403 - 19848 = (10555)_i$$

de travail interne pour la détente, et de 3285 kilogrammètres de travail externe et $30403 - 3285 = (27118^{kgm})_i$ de travail interne pour la compression.

Si maintenant nous faisons notre somme totale de travaux externe et interne, il vient :

Eau :

$$F_e = (7343)_e + (75809)_i + (19848)_e + (10555)_i$$
$$- (3917)_e - (59239)_i - (3285)_e - (27118)_i = 19998.$$

Air :

$$F_e = 83152 + 30403 - 63256 - 30403 = 19997.$$

La première inspection de ces deux sommes nous fait saisir le *mécanisme* des phénomènes. Avec l'air, la première période ne nous donne que du travail externe, ce qui semble tout bénéfice; mais la détente et la compression, qui ne servent absolument qu'à rendre disponible la chute de température $T_0 - T_1$ se compensent, ne rapportent rien; et comme, pour utiliser notre chute, il faut nécessairement qu'à la température T_1 nous enlevions au corps la chaleur Q_1, cette soustraction, à son tour, ne peut se faire qu'en sacrifiant du travail externe.

Avec l'eau, nous commençons, il est vrai, par produire un travail interne colossal, plus de dix fois plus grand que le travail externe gagné; la détente aussi, à son tour, nous prend 10555 kilogrammètres sur la somme 30403. Mais le travail

de restitution à température constante ne nous coûte que 3917 kilogrammètres, et le travail de compression qui le suit restitue en travail interne presque le triple de ce que nous avait pris le travail de détente; il nous reste donc sur le travail de la détente un bénéfice considérable en travail externe.

L'examen précédent fait, si je ne me trompe, ressortir sous la forme la plus lucide le mode suivant lequel le principe énoncé dans la Proposition II se réalise dans les phénomènes physiques; et, au point de vue de la discussion sur la valeur comparative des moteurs, il nous montre que le calorique, appelé autrefois *latent*, qu'absorbent les liquides pendant leur évaporation, n'est nullement une cause de déchet de travail, de mauvais rendement dans les moteurs à vapeur.

DEUXIÈME POINT DE VUE.

Le cycle fermé est rompu tout autant dans les moteurs à gaz que dans ceux à vapeur.

Une objection importante se présente cependant ici. Pour que tous les moteurs deviennent égaux en rendement, il faut que le cycle fermé soit parfait (je n'ai pas besoin de rappeler ce que signifie cette épithète au cas particulier). Or, dira-t-on, le cycle n'est-il pas beaucoup plus rompu avec les machines à vapeur qu'avec celles à gaz? Cette objection et cette question, en elles-mêmes très-légitimes, nous amènent à constater cette fois, non une erreur de principe, mais une exagération dans les formes.

Nous nous sommes, dans l'examen précédent, tenus sur le terrain de la théorie pure; rentrons maintenant, en partie du moins déjà, dans le domaine de l'expérience.

Les conditions fondamentales du cycle fermé parfait sont que, pendant la première et la troisième période, il y ait addi-

tion et soustraction de chaleur sans changement de température; que dans la deuxième et la quatrième période il y ait au contraire changement de température sans soustraction ni addition de chaleur aucune.

Pour satisfaire à ces conditions en opérant sur un gaz, il faudrait que la source de chaleur, ou en d'autres termes plus corrects, il faudrait que le corps à T_0, qui sert de réservoir au gaz, pût pendant la première détente céder assez de chaleur pour que T_0 restât invariable et cessât dans la deuxième période de céder quoi que ce soit de chaleur; il faudrait que, pendant la première compression (troisième période), le réservoir prît assez vite la chaleur pour empêcher toute élévation, et cessât pendant la dernière compression de prendre quoi que ce soit.

Il est évident que nous venons d'énumérer des impossibilités physiques. Par aucune combinaison mécanique dans la construction des moteurs, on n'est encore parvenu même à s'approcher quelque peu de la première et de la troisième condition; la deuxième et la quatrième ont pu être satisfaites au moins à peu près. Les dispositions très-variées et très-nombreuses qui ont été proposées, sinon exécutées, nous permettent de diviser les moteurs à gaz en deux groupes principaux :

1° Dans les uns, on porte la température du gaz de T_1 à T_0 sans permettre au volume de s'accroître, puis on laisse la détente s'opérer sans addition ni soustraction de chaleur (du moins à peu près). On refroidit ensuite le gaz tenu à volume constant de la température t_x où l'avait amené la détente jusqu'à T_1, puis on le refoule sans enlever de chaleur jusqu'à la température t_y.

2° Dans les autres, on chauffe le gaz à pression constante de T_x à T_0, puis on le laisse se détendre de T_0 à T_y; on le re-

froidit sous pression constante de T_y à T_1, et l'on comprime enfin de T_1 à T_x.

Le principe sur lequel reposent les moteurs du premier groupe n'a, à ma connaissance, été appliqué que dans une seule espèce de machine et à moitié seulement. Je veux parler des machines à gaz détonant. Un volume donné de gaz est porté instantanément de i à θ par l'inflammation, puis ce volume grandit par la détente, et la température s'abaisse de θ à t_x par suite du travail externe rendu; mais ensuite le gaz est rejeté dans l'atmosphère à t_x. Le cycle fermé est ici rompu deux fois.

Le principe sur lequel reposent les machines du second groupe est au contraire réalisable dans son entier au moins approximativement, et si mal qu'il l'ait été jusqu'ici, les machines de ce groupe méritent un sérieux examen : c'est indubitablement à elles qu'appartient l'avenir (parmi les moteurs à gaz s'entend).

Commençons par comparer *théoriquement* une machine aussi bien construite qu'il est possible de cette espèce, avec une machine à vapeur placée dans les meilleures conditions aussi. Rien n'est plus simple et plus élégant que la théorie générique des moteurs de cette famille.

Désignons par T_0 et par T_1 la plus haute et la plus basse température dont nous disposons pour le générateur et pour le condenseur, ou plus correctement ici le *rafraîchisseur,* par P_0 la pression du gaz à T_0 et par P_1 sa pression à T_1.

Désignons par V_1 le volume total engendré par le piston du cylindre moteur ou grand cylindre et par V_0 le volume engendré par le piston pendant que le gaz afflue du générateur, et, par suite, avant que la détente ne commence. Je fais abstraction complète des espaces nuisibles, ce qui est incorrect, dans de petites limites toutefois.

A chaque coup de piston, il pénètre d'après cela dans le cylindre un volume de gaz V_0 à une pression que je suppose égale à celle du générateur ou à P_0 (*ce qui est impossible*). Le travail produit est $P_0 V_0$. Au moment où l'arrivée du gaz est coupée par les tiroirs d'admission, le gaz se détend, le volume passe de V_0 à V_1, sans addition ni soustraction de chaleur (ce qui n'est possible qu'à peu près). La loi de cette détente est par conséquent

$$p = P_0 \left(\frac{V_0}{v}\right)^{\frac{c_p}{c_v}} dv.$$

Posons par abréviation $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$. Il vient pour le travail rendu

$$f_1 = \int p\, dv = P_0 V_0 \int_{V_0}^{V_1} \frac{dv}{v^\gamma} = \frac{P_0 V_0^\gamma}{1-\gamma} (V_1^{1-\gamma} - V_0^{1-\gamma}).$$

Retirant $V_0^{1-\gamma}$ de la parenthèse, et remarquant que $\frac{c_p}{c_v} = \gamma$ est toujours plus grand que 1, il vient

$$f_1 = \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} (1 - D^{\gamma-1}),$$

en posant

$$\frac{V_0}{V_1} = D.$$

Lorsque le piston moteur est arrivé au bout de sa course, il recule et foule dans le rafraîchisseur un volume de gaz V_1, que je supposerai égal à la pression du générateur (*ce qui est impossible*). Le travail dépensé sera $P_1 V_1$. En faisant la somme de travail de ces trois opérations, il vient, pour le travail rendu par le grand cylindre,

$$F_0 = P_0 V_0 + \frac{P_0 V_0}{\gamma - 1} (1 - D^{\gamma-1}) - P_1 V_1.$$

Désignons maintenant de même par V_2 le volume total de la pompe alimentaire ou petit cylindre. A chaque coup de piston cette pompe tire du rafraîchisseur à P_1 un volume de gaz V_2, à la température T_1 et à une pression que je supposerai aussi égale à P_1 (*ce qui est impossible*). Elle rend donc d'abord un travail $+ P_1 V_2$. Lorsque le piston est arrivé au bout de sa course, il commence à refouler le gaz et l'amène, sans addition ni soustraction de chaleur, de la pression P_1 à P_0. Si nous désignons par V_3 le volume du gaz à la fin de cette compression, il vient pour le travail

$$f = -\frac{P_1 V_2}{\gamma - 1}\left[\left(\frac{V_2}{V_3}\right)^{\gamma-1} - 1\right] = -\frac{P_1 V_2}{(\gamma - 1) D_1^{\gamma-1}}(1 - D_1^{\gamma-1}),$$

en faisant $D_1 = \frac{V_3}{V_2}$ et en remarquant que la loi de compression est absolument la même dans cette pompe que la loi de détente dans le grand cylindre. La compression étant opérée, le piston foule dans le générateur un volume V_3 à une pression que nous ferons égale à P_0 (*ce qui est impossible*). Le travail dépensé est $P_0 V_3$. En faisant la somme totale de travail de la pompe alimentaire, on a

$$F_1 = P_1 V_2 - \frac{P_1 V_2}{(\gamma - 1) D_1^{\gamma-1}}(1 - D^{\gamma-1}) - P_0 V_3.$$

La différence

$$F_0 - F_1 = F_e$$

exprime évidemment le travail externe définitif gagné à chaque coup de piston (sauf toutes les corrections indispensables que j'ai laissées en italiques entre les parenthèses).

Nos deux équations se laissent aisément simplifier.

Remarquons d'abord qu'on a

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{V_0}{V_1}\right)^{\gamma} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\gamma}$$

et, par suite,

$$\frac{V_0}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad \text{ou} \quad D_1 = D_0.$$

Dans l'équation F_0 nous pouvons écrire

$$P_0 = P_1 \frac{1}{D^\gamma} \quad \text{et} \quad V_0 = V_1 D.$$

Il en résulte, toutes réductions faites,

$$F_0 = \frac{\gamma P_1 V_1 (1 - D^{\gamma-1})}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}};$$

et de même l'équation $-F_1$ devient, puisque $P_0 = \frac{P_1}{D^\gamma}$ et $V_3 = V_2 D$,

$$F_1 = \frac{\gamma P_1 V_2 (1 - D^{\gamma-1})}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}}.$$

Retranchant l'une de l'autre, il reste

$$F_e = \frac{\gamma P_1 (V_1 - V_2)(1 - D^{\gamma-1})}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}}.$$

Il nous est aisé maintenant d'écrire V_1 en fonction de V_2. Nous avons, en effet, d'une part

$$P_0 = P_1 \left(\frac{V_2}{V_0}\right) \frac{T_0}{T_1},$$

puisque le volume V_2 pris à chaque coup de piston par la pompe alimentaire est dans le générateur porté de T_1 à T_0, après avoir été comprimé de P_1 à P_0. Il résulte de là

$$V_0 = V_2 \left(\frac{P_1}{P_0}\right) \frac{T_0}{T_1}.$$

Mais nous avons aussi

$$V_0 = V_1 D \quad \text{et} \quad \frac{P_1}{P_0} = D^\gamma.$$

Il en résulte

$$V_1 = V_2 D^{\gamma-1}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

et, par conséquent,

$$F_e = \frac{\gamma P_1 V_2\left(D^{\gamma-1}\frac{T_0}{T_1} - 1\right)(1 - D^{\gamma-1})}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}}.$$

On peut, dès la première inspection de cette équation, se demander s'il n'existe pas une valeur de D qui donne pour F_e une valeur *maxima*. En différentiant et faisant $dF_e = 0$, on trouve effectivement

$$D^{\gamma-1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_0}},$$

valeur qui, introduite en F_e, nous donne

$$F_e = \frac{\gamma P_1 V_2}{\gamma - 1}\left(\sqrt{\frac{T_0}{T_1}} - 1\right)^2.$$

Déterminons aussi la dépense de chaleur Q_0 qui est nécessaire dans ce genre de machines pour un travail donné F_e.

Soit δ la densité du gaz à T_1 et à P_1. Le poids pris par coup de piston de la pompe alimentaire est

$$\pi = V_2 \delta.$$

Désignons par T_x la température du gaz ramené par la compression de la pression P_1 à P_0. La dépense de chaleur devient par là

$$Q_0 = V_2 \delta c_p (T_0 - T_x),$$

et il ne nous reste qu'à déterminer T_x en fonction de T_0, T_1 et D. Or nous avons

$$T = T_0\left(\frac{V}{v}\right)$$

pour la relation de température absolue T et du volume v

d'un gaz dont la température et le volume étaient T_0 et V. Il vient par suite

$$T_x = T_0 \frac{1}{D^{\gamma-1}},$$

pour la température que prend le gaz refoulé de P_1 à P_0, et de V_2 à V_3 dans la pompe alimentaire. Remplaçant $D^{\gamma-1}$ par sa valeur $\sqrt{\frac{T_1}{T_0}}$, il vient

$$T_x = T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}}$$

et, par conséquent,

$$Q_0 = V_2 \delta c_p \left(T_0 - T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}}\right),$$

ou

$$Q_0 = V_2 \delta c_p T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} \left(\sqrt{\frac{T_0}{T_1}} - 1\right);$$

et, si nous divisons F_e par Q_0, nous avons

$$\frac{F_e}{Q_0} = \frac{\gamma P_1}{(\gamma - 1)\delta c_p T_0} \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} \left(\sqrt{\frac{T_0}{T_1}} - 1\right),$$

ou

$$\frac{F_e}{Q_0} = \frac{\gamma P_1}{(\gamma - 1)\delta c_p} \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}\right).$$

Avant de donner une application numérique, arrêtons-nous sur un fait à la fois intéressant et fort important quant à la théorie, même générique, des moteurs gazothermiques.

Nous avons trouvé que la température du gaz s'élève de T_1 à

$$T_x = T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}},$$

lorsqu'on comprime de P_1 à P_0, en adoptant la détente ou le rapport $\frac{V_0}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} = D$ qui donne le maximum de travail.

Voyons aussi quelle est la température que prend, dans ces mêmes conditions de détente, le gaz du grand cylindre, en passant de P_0 à P_1. Nous avons ici

$$T_y = T_0 D^{\gamma - 1} = T_0 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}} = \sqrt{T_0 T_1}.$$

Pour T_x, nous avons trouvé

$$T_x = T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} = \sqrt{T_0 T_1},$$

c'est-à-dire absolument la même valeur. Il résulte de là que, pour qu'une machine de cette espèce rende son effet maximum, il faut que la chute de température $T_0 \equiv T_x$ résultant de la détente soit précisément la même que l'ascension $T_x \equiv T_0$ résultant de la compression.

Si, à l'aide de tamis respirateurs, nous prenions donc quoi que ce soit de chaleur au sortir du grand cylindre et avant l'entrée au rafraîchisseur, il faudrait pour réobtenir T_0 dépenser au générateur une quantité de chaleur égale à celle qu'auraient prise les tamis respirateurs.

On ne peut donc point se servir de la chaleur du gaz sortant du cylindre moteur pour échauffer celui qui entre au générateur.

Je suis loin de dire que dans l'industrie on ne puisse pas utiliser la température $T_x > T_1$; mais ce qui est sûr, c'est que, comme puissance dynamique, elle est perdue dans notre moteur.

Les respirateurs ou tamis métalliques, employés dans les machines à gaz pour s'emparer du calorique restant dans le gaz après le travail et pour le lui restituer ensuite avant le travail, ces respirateurs, dis-je, sont, au point de vue de la physique expérimentale, une des inventions les plus remarquables qu'on puisse citer. Mais leur *utilité dynamique* est

absolument nulle, en ce sens que, là où leur emploi conduit à une économie de chaleur, il constate tout simplement l'existence d'un défaut grave dans la manière dont on a réglé la détente de la machine, défaut par suite duquel celle-ci ne peut plus rendre le maximum d'effet assigné par la théorie générique. En un mot, l'emploi des respirateurs qu'on a tant admirés (et avec raison sous un rapport) constate, lorsqu'il est réellement utile, un vice dans la machine, et ne peut, à aucun titre, être regardé comme un moyen d'élever le rendement possible du moteur.

L'emploi de ces respirateurs repose sur une illusion et sur une erreur théorique très-grave.

Reprenons notre équation $\frac{F_e}{Q_0}$. Remarquons d'abord que l'on a

$$\delta = \Delta \frac{P_1}{P_a} \frac{T_a}{T_1},$$

Δ étant la densité du gaz à la température zéro de notre thermomètre centigrade ou 272°,85 et à la pression atmosphérique P_a ou 10 333^{kg}. Rappelons-nous aussi que γ ou le rapport des deux capacités c_p et c_v (à pression constante et à volume constant) a pour expression

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{P_a}{\Delta E T_a c_v},$$

puisque

$$c_p = c_v + \frac{P_a}{\Delta T_a E}.$$

Il vient donc

$$\frac{\gamma P_1}{(\gamma - 1) T_1 \delta c_p} = \left(\frac{1 + \frac{P_a}{\Delta E T_a c_v}}{\frac{P_a}{\Delta E T_a c_v}} \right) \left(\frac{P_1}{\Delta \frac{P_1}{P_a} \frac{T_a}{T_1}} \right) \frac{1}{c_v + \frac{P_a}{\Delta T_a E}} = E = 425,$$

et l'on a, par conséquent, simplement

$$\frac{F_a}{Q_0} = 425\left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}\right).$$

On voit que, bien que le cycle fermé soit rompu deux fois dans ce genre de machines, le rapport $\frac{F_e}{Q_0}$ est néanmoins indépendant de la nature du gaz et ne varie qu'avec T_0 et T_1.

Posons dans notre équation $T_0 = 432^\circ,85$ et $T_1 = 392^\circ,85$; en d'autres termes, supposons que nous disposions au générateur d'une température de 160 degrés et au rafraîchisseur d'une température de 20 degrés. Il en résulte

$$\frac{F_e}{Q_0} = 425(1 - 0,82153454) = 75^{kgm},85,$$

c'est-à-dire qu'une calorie dépensée nous donnera 75,85 de travail.

Avec une machine parfaite, nous aurions

$$\frac{F_e}{Q_0} = 425\,\frac{T_0 - T_1}{T_0} = \frac{425.140}{431,85} = 137^{kgm},46.$$

Le *rendement générique* de notre machine est donc

$$\rho = \frac{75,85}{137,46} = 0,552.$$

C'est là tout ce que, dans ces conditions de température, pourra rendre notre machine, si même on y fait abstraction des nombreuses causes de déchets que je signalerai plus loin, si l'on passe, en un mot, du rendement générique au rendement pratique ou expérimental.

Cet abaissement de 100 à 55,2 pour 100 est dû uniquement à ce que, dans ces machines, le cycle fermé est rompu dans la première et dans la troisième période.

Plaçons une machine à vapeur d'eau saturée dans des conditions réalisées en pratique et dans les mêmes conditions de température. Admettons que l'eau s'évapore à 160 degrés, et, par suite, sous la pression de 63243 kilogrammes; que la détente sans addition ni soustraction de chaleur se fasse non de 160 à 20 degrés, mais seulement de 160 à 85 degrés ou à $P_1 = 5887$, ce qui est les conditions habituelles d'une bonne détente, que la condensation ait lieu à 30 degrés (et non à 20 degrés), ce qui est encore réalisé dans une bonne machine.

A 160 degrés, le volume de la vapeur saturée est $0^{mc},3001$. Le travail *à température constante* de la première période est donc

$$f_0 = 0,3001.63243 = 18979^{kgm}.$$

A 160 degrés, on a

$$r_0 = 493^{cal},56;$$

à 85 degrés

$$r_1 = 547^{cal},1;$$

entre 160 et 85 degrés, on a

$$c_m = 1,00845.$$

La quantité de vapeur initiale étant 1 kilogramme, il vient

$$1^{kg}.1,00845 \log\left(\frac{432,85}{357,85}\right) = m_1\left(\frac{547,1}{357,85}\right) - \frac{1^{kg}.493,56}{432,85},$$

d'où

$$0,1918645 = 1,5288417m_1 - 1,1402541$$

et

$$m_1 = 0^{kg},8713254,$$

pour la masse de vapeur finale à 85 degrés

Les termes U_0 et U_1 sont ici

$$U_0 = 1^{kg}.161^{cal},741 + 1^{kg}.448^{cal},8 = 610^{cal},54,$$
$$U_1 = 1^{kg}.85,329 + 0,8713254.508,21 = 528,15.$$

Comme le travail de détente f_1 sans addition de chaleur n'est dû qu'à cette chute $(U_1 - U_0) = -82^{cal},396$, on a

$$f_1 = 425.82,396 = 35018^{kgm}.$$

La somme $f_0 + f_1$ est par suite

$$f_0 + f_1 = 18979 + 35018 = 53997^{kgm}.$$

Le volume de la vapeur à 85 degrés est $2^{mc},801$. Nos $m_1 = 0,8713254$ occupent donc

$$V = 2,801.0,8713254 = 2^{mc},4406,$$

et, lorsque la condensation est opérée, il reste dans le cylindre un volume de vapeur (mêlée d'eau) à 30 degrés, et, par suite, 429 kilogrammes de pression que le piston moteur expulse au condenseur. Le travail négatif est

$$-f_2 = 429.2,4406 = 1047^{kgm}.$$

Nous avons de plus à refouler dans le générateur 1 kilogramme ou $0^{mc},001$ d'eau à la pression 63243^{kg}, ce qui donne encore un travail négatif de 63243^{kgm}. On a ainsi

$$f_2 + f_3 = -1679,43,$$

qui, retranché de $f_1 + f_1$, nous laisse

$$F_c = 53997 - 1679 = 52318^{kgm}.$$

La dépense de chaleur s'élève visiblement à

$$Q_0 = 606,5 + 0,305.160 - 30,03 = 625^{cal},27,$$

et l'on a

$$\frac{F_e}{Q} = \frac{52318}{623,27} = 83^{kgm},672.$$

Le rendement d'un moteur parfait eût été, comme on a vu, $137^{kgm},46$. Le rendement générique de notre machine à vapeur, abstraction faite de toutes les causes de déchets, est donc

$$\rho = \frac{83,672}{137,46} = 0,608, \quad \text{soit} \quad 41 \text{ pour } 100,$$

et, par conséquent, un peu plus élevé que celui du moteur à gaz.

Ainsi, contrairement à ce qui a été dit, du moins en général, sur ce sujet, au point de vue des théories génériques, un moteur à gaz ne rend pas mieux qu'un moteur à vapeur lorsque tous deux sont placés dans les mêmes conditions de température, lorsqu'on fait abstraction de toutes les causes de déchet, et enfin lorsqu'on accorde au moteur à vapeur les conditions de détente, de condensation, etc., réalisables et réalisées dans nos machines bien construites.

La raison de ce résultat si opposé à l'opinion générale est très-facile à apercevoir. On a toujours admis *a priori,* aussi bien en théorie qu'en pratique, que les machines à gaz peuvent travailler à des températures considérablement hautes, jusqu'à 300 degrés par exemple. Dans ces conditions on arrive, en effet, à un beaucoup plus beau résultat.

Posant

$$T_1 = 272,85 \quad \text{et} \quad T_0 = 572,85,$$

il vient

$$\frac{F}{Q} = 425\,(1 - 0,69045) = 131^{kgm},56$$

au lieu de 75,86, c'est-à-dire presque le double de travail avec la même dépense de chaleur; mais, avec la machine à vapeur

aussi, nous arriverions au même résultat, à un résultat plus beau encore, si nous pouvions pousser la température du liquide à 300 degrés; et, si nous y regardons de près, la machine à gaz reste à 300 degrés, relativement aussi imparfaite qu'à 160, bien qu'elle nous procure une économie de chaleur. Son effet théorique disponible est, en effet,

$$425 \cdot \frac{300}{572,85} = 222^{\text{kgm}},57.$$

Ce que nous avons appelé le *rendement générique* est donc $\rho = \frac{131,56}{222,57} = 0,591$ ou 59 pour 100 au lieu de 55 pour 100.

La valeur si minime de cette différence nous prouve que ce n'est qu'en vertu de la température plus élevée, et non à cause des propriétés du gaz, que le moteur à gaz, supposé marchant à 300, rend mieux que la machine à vapeur travaillant à 160.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES DE CE CHAPITRE.

Nous venons de reconnaître qu'au point de vue de la théorie générique les machines à gaz proposées ou exécutées jusqu'ici ne présentent aucune supériorité sur les machines à vapeur, et que, si une économie a été obtenue avec les premières, soit sous une forme réelle, mais tout à fait *temporaire,* soit surtout sous forme de calcul, c'est uniquement parce qu'on a fait travailler les machines à gaz à des températures beaucoup plus élevées que celles à vapeur. Nous devons donc, pour établir une comparaison utile et correcte entre ces divers moteurs, chercher quels sont ceux qui supportent effectivement le mieux une marche à haute température, quels sont les avantages et les inconvénients des uns et des autres,

lorsqu'on les a placés dans les conditions de température les plus favorables à chacun, et enfin quelle est la direction à suivre dans les essais d'application futurs, pour éviter les écueils contre lesquels on a échoué le plus souvent. Dans cette étude nouvelle, nous devons, s'il est possible, rester encore beaucoup plus que nous ne l'avons fait sur le terrain de l'expérience et de la réalité. C'est du rendement pratique des moteurs que nous avons désormais à nous occuper, plus que du rendement générique. Quelle que puisse être, en effet, la valeur générique d'une machine, si dans l'exécution elle entraîne à des inconvénients, à des déchets de travail considérables, elle deviendra de fait inférieure à telle autre machine moins belle en principe, mais qui sera libre de ces inconvénients, de ces déficits de rendement.

En ce qui concerne les moteurs à vapeur, cet examen nous sera facile, et les données nombreuses et précises que nous possédons nous permettent de préjuger, sans trop grand risque d'erreur, des progrès ultérieurs à réaliser. Il n'en est pas immédiatement de même des moteurs à gaz; et, lorsque nous quittons les régions trompeuses de la réclame, il ne nous reste rien en apparence pour nous guider. Ici cependant même, par suite des propriétés spécifiques et bien connues du corps intermédiaire employé, nous pouvons à l'avance, dans une certaine mesure du moins, corriger la théorie générique et lui donner un caractère pratique et certain.

Commençons par l'examen des machines à vapeur.

L'obstacle principal à l'emploi d'une haute température dans les machines à vapeur saturée, c'est la tension considérable, et rapidement de plus en plus considérable, que prennent aux hautes températures les liquides, ou bien plutôt le seul liquide employé jusqu'à ce jour.

Le problème à résoudre en principe serait de trouver un

liquide à bas prix, de nature très-stable, sans action sur les métaux, qui, même à 220 ou 230 degrés, possède une tension modérée, ne dépassant pas une dizaine d'atmosphères par exemple, soit 100000 kilogrammes. Cette lacune restera peut-être longtemps encore à remplir, et, ainsi que je l'ai dit déjà, l'eau, qui ne nous coûte rien, qui est absolument inaltérable dans les conditions où nous l'employons, qui n'a que peu ou point d'action sur la matière des chaudières et des cylindres, l'eau sera peut-être toujours le corps le plus usuellement appliqué dans nos moteurs.

Nul doute qu'on arrivera, dans un avenir assez prochain, à recourir à des pressions notablement plus élevées que celles qu'on ose aborder aujourd'hui; mais allât-on jusqu'à 10 atmosphères, ce qui est une pression colossale au point de vue de la résistance des matériaux et de la construction des générateurs, on n'aurait encore qu'une température de 180 degrés et, par conséquent, un travail de $F_e = 425 \frac{180}{453} = 169^{kgm}$ par calorie avec une machine parfaite, effet qu'*en réalité* on n'atteindra pas même de moitié. L'addition d'une température supplémentaire sans changement de pression, l'emploi de la *surchauffe,* obvie en partie, mais *seulement en partie,* à cette défectuosité.

Je dis en partie. Quelque considérable que soit en effet l'économie qu'elle procure (en général du moins et non sans exception), elle ne constitue qu'une sorte de correctif incomplet à l'impossibilité où l'on est d'employer, dans le générateur même, la température que la vapeur n'atteint qu'après l'avoir quitté : dans la chaudière, l'ébullition et la dilatation du corps ont lieu à température invariable, et toute la chaleur ajoutée au liquide donne du travail (externe et interne); mais, au moment où dans l'appareil de surchauffe

la température de la vapeur est, à pression constante, portée de t_0 à θ, le cycle parfait est rompu, puisque la plus grande partie de la chaleur ajoutée ne sert qu'à modifier la température du corps, et non à donner immédiatement un travail proportionnel.

Si le lecteur a bien suivi l'analyse fondée sur l'expérience directe, que j'ai donnée des fonctions de quelques machines à vapeur, il aura reconnu que les progrès qu'on pourra introduire dans nos moteurs à vapeur auront une origine tout autre que celle qu'on aurait pu croire, par cette raison très-simple que les défectuosités considérables de beaucoup de ces moteurs reposent elles-mêmes sur des raisons tout à fait difrentes de celles qu'on admettait. Par suite de l'échange continu de chaleur qui a lieu entre le métal des cylindres, etc., et la vapeur, il se condense toujours, et quoi que nous fassions, une certaine quantité de vapeur pendant la période d'admission, ou d'afflux de vapeur de la chaudière au cylindre. Cette quantité toutefois est variable; elle peut descendre à 10 pour 100, elle peut s'élever à 60 pour 100 du poids total admis. L'emploi qui se fait ensuite de cette eau est très-défini aussi : une partie s'évapore pendant la détente et en augmente le travail F_d, l'autre s'évapore instantanément au moment où la vapeur se précipite au condenseur, et accroît ainsi la perte que nous avons désignée par R_c; mais le rapport qui existe entre les deux valeurs AF_d et R_c est variable, et la quantité de chaleur qui se perd ainsi peut souvent s'élever à 30 pour 100 de la chaleur disponible.

Tous nos efforts doivent donc tendre, avant tout, à faire devenir $\frac{R_c}{AF_d}$ aussi petit que possible, sinon nul. Dans l'état actuel des choses, par l'emploi simultané de la vapeur surchauffée à environ 230 degrés et d'enveloppes à vapeur rem-

plies de vapeur saturée, par de bonnes dispositions de tiroirs d'admission, de détente et d'échappement, etc., on arrive à réduire ce rapport à un minimum. Le résultat obtenu ainsi avec des pressions de 5 à 6 atmosphères est une dépense de vapeur d'environ 8 kilogrammes par heure et par cheval, et avec des générateurs très-bien établis on arrive à produire couramment cette quantité de vapeur surchauffée en brûlant 1 kilogramme de houille de bonne qualité, ne laissant pas au delà de 10 pour 100 de scories. Ce poids de vapeur représente (environ) 5000 calories, et, comme un travail de 75 kilogrammètres par seconde répond en 1 heure ou en 3600 secondes à $75 . 3600 = 270000^{kgm}$, on a

$$\frac{270000}{3000} = 54^{kgm}$$

pour le travail fourni par une calorie.

Tel est le résultat le plus élevé qu'on ait pu obtenir jusqu'ici et qu'aient réellement constaté des expériences d'un caractère scientifique et consciencieux. Personne ne me prendra en mal si j'insiste sur cette dernière épithète : elle est à l'adresse d'une classe d'expérimentateurs encore trop nombreux de nos jours.

Si le lecteur part des divers nombres que j'ai donnés en analysant les phénomènes physiques que présente la machine à vapeur, il trouvera pour $\frac{F}{Q}$ des valeurs notablement plus élevées que la précédente. La raison en est fort claire : ici j'ai pris les valeurs de F_e relevées à l'aide du frein ou d'autres dynamomètres mesurant le travail *transmis* par les machines; là, au contraire, j'ai pris, comme de juste, la puissance exercée par la vapeur, tant pour mouvoir la machine elle-même que pour surmonter le frottement du frein. En un mot, dans un cas

F_e était la totalité du travail externe, dans l'autre F_e n'est que ce qui reste quand on a retranché ce que le moteur a absorbé pour sa propre marche. J'ajoute que la valeur $\frac{F}{Q} = 54^{kgm}$, que je donne comme un *maximum,* résulte de la moyenne d'expériences prolongées pendant des semaines entières. En ce sens, encore, on trouverait des valeurs bien supérieures, si l'on partait d'un essai d'une ou deux heures, fait sur une machine en plein travail depuis quelques heures déjà. Les résultats que donne un moteur à vapeur tenu pendant un temps suffisant à un état constant, et arrivé ainsi partout à sa température normale, donne en effet un travail notablement plus élevé pour une même dépense de vapeur, que quand on l'essaye au début de sa marche. Un observateur peu scrupuleux, ou ayant pour but principal de prôner tel ou tel système particulier, arriverait donc aisément à des valeurs bien supérieures à 54 kilogrammètres. Par ces diverses raisons, la valeur $\frac{F}{Q} = 54^{kgm}$ mérite le nom de *valeur* essentiellement *pratique.*

Nul doute que cette valeur pourra être dépassée notablement un jour. J'ai indiqué, comme l'un des moyens de l'accroître, l'emploi de pressions beaucoup plus grandes que celles qu'on a osé aborder jusqu'ici. Non-seulement on accroîtra aussi la valeur du rapport disponible $E \frac{T_0 - T_1}{T_0}$, mais on sera à même, ou de travailler à de plus fortes détentes, ou de diminuer les dimensions du cylindre du moteur et, par conséquent, les frottements du piston. En faisant travailler la vapeur saturée à 10 atmosphères, par exemple, dans un premier cylindre où, après avoir agi en pleine pression, elle se détendrait à 4 ou même 3 atmosphères, en la faisant ensuite passer dans l'appareil de surchauffe, pour la laisser agir en pleine pression, puis avec détente dans un second cylindre

muni d'une enveloppe de vapeur saturée, on arriverait très-probablement, d'une part, à réduire le rapport $\frac{R_c}{AF_d}$ à une très-faible fraction, et, d'autre part, à utiliser beaucoup mieux les températures disponibles, 180 degrés de la vapeur saturée, et 230 de la vapeur surchauffée.

Quoi qu'il en soit de l'avenir de la machine à vapeur, il va nous être facile de reconnaître qu'au point de vue de la Mécanique appliquée, la supériorité des machines à gaz est fort loin d'être aussi prononcée qu'on l'a cru, si même nous partons pour le premier groupe de moteurs de l'état actuel des choses, et si nous admettons, pour le second groupe, tous les perfectionnements qu'on peut du moins prévoir.

Nous avons vu déjà que la supériorité théorique ou *temporairement pratique* qu'on avait reconnue aux machines à gaz dérivait surtout de ce que l'on soumettait les gaz employés à des températures excessivement élevées, pour leur faire rendre le travail. L'expression *supériorité temporairement pratique* est ici parfaitement à sa place. Au point de vue purement théorique, il n'y a en effet aucune raison pour qu'on puisse sans inconvénient employer plutôt un gaz très-chaud que la vapeur d'eau surchauffée au même degré ; et, au point de vue pratique ou expérimental, c'est précisément tout le contraire qui reste vrai. Quoi qu'on fasse, il est impossible d'empêcher une partie de la vapeur d'eau, si surchauffée qu'elle soit, de se réduire en liquide dans le cylindre moteur, sous l'influence des parois, et cette portion liquéfiée, quoique préjudiciable au rendement dynamique, a l'immense avantage de prévenir la détérioration trop rapide des graisses et de protéger les garnitures (en matières organiques, chanvre, coton, caoutchouc) des tiges de piston. C'est ce qui explique comment les machines sur lesquelles j'ai fait mes expériences ont pu marcher

depuis quinze à vingt ans sans aucune usure ni détérioration préjudiciable.

Il n'en saurait être ainsi d'une machine à gaz. Quelque gaz qu'on emploie (azote, hydrogène, acide carbonique), une température qui dépassera ou peut-être même qui approchera de 200 degrés amènera toujours la prompte destruction de tous les lubrifiants connus. C'est ce qui explique pourquoi les machines à gaz, toujours jusqu'ici chauffées à excès, n'ont jamais fait que de brillantes, mais courtes apparitions. Nous verrons tout à l'heure qu'il n'est pas nécessaire de recourir à des températures aussi funestes en pratique pour obtenir encore de beaux résultats dynamiques.

Mais il existe, quant aux machines à gaz, une autre cause d'infériorité que les inventeurs semblent avoir amplifiée jusqu'ici à dessein.

Toute machine calorique, quelle qu'elle soit, constitue de fait un *moteur différentiel*. En même temps qu'elle donne un travail positif, il *faut* aussi de toute nécessité qu'*elle donne un travail négatif,* pour fermer plus ou moins parfaitement le cycle des opérations. C'est la différence de ces deux travaux que nous recueillons uniquement. Au point de vue de la théorie générique, cette condition ne change rien du tout au résultat final obtenu, peu importe quelles soient l'espèce et la grandeur des travaux dont nous prenons la différence. Il cesse d'en être ainsi dès que nous passons sur le domaine de l'application. Ici l'organe qui donne le travail positif est la pompe motrice; celui qui nous coûte le travail négatif s'appelle *pompe alimentaire*. Pour fonctionner, pour se mouvoir sous forme continue, ces deux organes coûtent du travail par suite des frottements, des résistances passives de tous genres à surmonter, et il est évident que ce travail, exécuté aux dépens de celui dont nous disposons, est d'autant plus grand que les

organes eux-mêmes sont plus grands; il est donc évident que la différence du travail positif et du travail négatif sera d'autant plus petite que chacun des deux organes considérés en eux-mêmes sera plus grand, et que le rapport des dimensions de la *pompe négative* et des dimensions de la *pompe positive* sera plus petit. Ce seul énoncé nous montre l'ensemble des défectuosités des moteurs à gaz : les unes pourront être diminuées, les autres sont absolument inévitables. C'est ce qui va devenir de plus en plus clair.

Comparons en effet entre elles les dimensions relatives, et puis aussi les dimensions absolues des pompes positives et négatives dans les moteurs à vapeur et dans ceux à gaz.

Reprenons nos équations relatives à la machine à gaz. Nous avons, pour le travail positif total,

$$F_0 = \frac{\gamma P_1 V_1}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}} (1 - D^{\gamma-1}),$$

et de même, pour le travail négatif total,

$$- F_1 = \frac{\gamma P_1 V_2}{(\gamma - 1) D^{\gamma-1}} (1 - D^{\gamma-1}),$$

V_1 étant le volume total du cylindre moteur, de la pompe positive; V_2 étant celui de la pompe alimentaire négative. Mais nous avions trouvé

$$V_1 = V_2 D^{\gamma-1} \frac{T_0}{T_1}$$

pour la relation de V_1 et V_2, et

$$D^{\gamma-1} = \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}$$

pour la détente qui donne le travail maximum. Il résulte

de là

$$V_1 = V_2 \sqrt{\frac{T_1}{T_0}},$$

$$F_0 = \frac{\gamma P_1 V_2}{\gamma - 1} \frac{T_0}{T_1} \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}\right),$$

$$- F_1 = \frac{\gamma P_1 V_2}{\gamma - 1} \sqrt{\frac{T_0}{T_1}} \left(1 - \sqrt{\frac{T_1}{T_0}}\right).$$

Pour l'air, on a sensiblement $\gamma = 1,41$. Posons, de plus, $T_0 = 273 + 200$, $T_1 = 273$,

$$P_1 = 10333^{kg}, \quad V_2 = 1^{mc}.$$

Il en résulte

$$V_1 = 1 \sqrt{\frac{473}{273}} = 1^{mc},3162729,$$

$$F_0 = 14796^{kgm}, \quad - F_1 = 11238^{kgm}.$$

Telles seraient, abstraction faite de tous les déchets de travail par les frottements, par les pertes de pression, etc., etc., les dimensions relatives d'une machine à air marchant à 1 atmosphère de pression au rafraîchisseur, avec zéro dans ce dernier et 200 degrés au générateur, et dépensant 1 mètre cube de gaz par coup de piston et par seconde.

1° On voit que le travail positif ne dépasse le travail négatif que de

$$F_c = 14796 - 11238 = 3558^{kgm}$$

pour un travail gagné de $\frac{3558}{75}$, soit 48 chevaux.

2° On voit aussi que la grandeur relative de la pompe alimentaire par rapport à la pompe motrice s'élève à (1,3163) : 1.

Le premier résultat nous fait trouver le motif des dimensions réellement *monstrueuses* qu'avait la première machine à gaz, qui a excité tant d'enthousiasme.

Pour une machine marine de 960 chevaux théoriques, il faudrait, en effet, une pompe alimentaire donnant 20 mètres cubes d'air par seconde, et une pompe motrice de 46 mètres cubes ! Je n'ai pas besoin de faire remarquer qu'avec de pareils organes notre travail théorique de 960 chevaux se réduirait en pratique au tiers ou au quart. Je montrerai plus loin que ces dimensions colossales pourraient être aisément réduites au $\frac{1}{10}$; mais le rapport (1,3163) : 1 ne saurait être modifié.

Si des pompes alimentaires relativement gigantesques des machines à gaz, nous revenons à celle de la machine à vapeur, nous trouvons ici un organe en quelque sorte insignifiant, quant au travail négatif qu'il coûte. La pompe alimentaire d'une machine de 100 chevaux, soit 7500 kilogrammètres, qui fournit 800 kilogrammes de vapeur par heure, soit

$$0^{mc},8 : 3600 = 0^{mc},000222,$$

ne dépense en effet théoriquement que

$$51665 - 0,000222 = 12^{kgm}$$

par seconde, c'est-à-dire tout au plus les $\frac{6}{100}$ du travail F_e recueilli.

Dans nos machines à vapeur actuelles, il est vrai, le cycle fermé est rompu à la fin de la seconde période. La période de refoulement à température constante n'y existe que partiellement, et celle de la compression sans addition ou soustraction de chaleur n'y existe pas du tout. Cela nous amène à examiner sous la forme la plus utile si, au point de vue expérimental, la machine à vapeur gagnerait à ce que le cycle fermé parfait y fût accompli.

Cette condition est plus facile à remplir qu'il ne semble. Remplaçons en effet le condenseur à injection d'eau par un

condenseur à grandes surfaces métalliques, rafraîchies extérieurement à t_1; et, au lieu de laisser la pression, à la fin de la détente, tomber brusquement de $0^{atm},8$ par exemple à $0^{atm},1$, supposons que la pression au condenseur soit p_1, comme elle l'est dans le cylindre à la fin de la détente. Si à chaque coup de piston du cylindre moteur nous extrayons de ce condenseur, avec une autre pompe, l'eau et la vapeur qui s'y trouvent, nous pourrons combiner les choses de telle sorte que cette même pompe, en refoulant ensuite le mélange d'eau et de vapeur qu'elle renferme, ramène la masse totale à l'état liquide à t_0 et la pousse dans la chaudière. Le cycle parfait sera ainsi satisfait. Pour nous rendre compte de la différence obtenue quant au rendement, prenons de suite un exemple numérique.

Le travail théorique que nous donne 1 kilogramme de vapeur d'eau saturée à 160 degrés, qui se détend jusqu'à 85 degrés (ou $P_1 = 5888$) et qui se précipite dans un condenseur à 30 degrés, est 52318 kilogrammètres (p. 113). Dans notre nouvelle manière d'opérer, ce travail s'élève à 53997 kilogrammètres; mais nous devrons condenser désormais à 85 degrés et non point à 30 degrés; je dirai de suite pourquoi.

Le poids final de la vapeur détendue de 160 degrés à 85 degrés est 0,87137. Le volume spécifique de la vapeur à 85 degrés est $2^{mc},8$. Le travail de refoulement est par suite

$$2,8 \,.\, 0,87137 \,.\, 5888 = 14366.$$

La quantité de vapeur qu'il faudra condenser à 85 degrés est aisée à déterminer.

Nous avons dépensé à T_0

$$Q_0 = r_0 = 493^c,56;$$

nous devons donc abandonner au condenseur

$$Q_1 = 493,56 \frac{357,85}{432,85} = 408^c,04.$$

A 85 degrés on a

$$r_1 = 547^c,1;$$

il vient donc

$$x = \frac{408,04}{547,1} = 0^{kg},74582.$$

Il restera, par conséquent, à extraire du condenseur

$$0,87137 - 0,74582 = 0^{kg},12555$$

de vapeur, et $0^{kg},87445$ d'eau. Cela nous *fournira* un travail *positif* de

$$f_2 = 0,12555 . 2,8 . 5888 + 0,00087445 . 5888 = 2075^{kgm}.$$

Pour liquéfier ensuite la vapeur et ramener ainsi la masse entière de 85 à 160 degrés, il faudra dépenser

$$(U_1 - U_0) 425 = f_3.$$

Nous avons ici

$$U_0 = 1^{kg} . 85^c,33 + 0,12555 . 508,21 = 148,81,$$
$$U_1 = 1^{kg} . 161,74 = 161^c,74;$$

on a donc

$$f_n = 425 (161,74 - 148,81) = 5432^{kgm},$$

et enfin, pour le refoulement au générateur, il faudra dépenser $0,001 . 63243 = 63^{kgm},243$. Le travail négatif total s'élève ainsi à

$$- F_1 = 14366 + 5432 + 63 - 2075 = 17788,$$

et la valeur de F_e devient

$$F_e = 53997 - 17788 = 36211.$$

Avec la machine ordinaire, nous avions donc eu

$$(52318 - 36211) = 16107$$

de travail de plus. Nous avons, il est vrai, maintenant de l'eau qui rentre à 160 degrés dans le générateur; nous avons aussi de l'eau à 85 degrés, qui s'écoule du condenseur et qui emporte les 408^{cal} que nous y devons abandonner; mais cette dernière chaleur est perdue *dynamiquement*, et l'introduction d'eau à 160 degrés est bien loin de compenser les 16107 kilogrammètres que nous avons de moins en travail.

On dira sans doute : pourquoi ne détendre que jusqu'à 85 degrés, pourquoi condenser à 85 degrés, alors qu'on dispose d'une source de froid à 20 degrés? Dans la machine à vapeur ordinaire *une* raison s'y oppose : ici il y en a *deux*. Avec nos machines, nous pouvons aussi à la rigueur détendre de 160 à 30 degrés, ou jusqu'à la tension même de la vapeur du condenseur; mais il est clair que nous n'avons aucun intérêt réel à le faire. A 50 degrés, la pression de la vapeur d'eau n'est déjà plus que 1200 kilogrammes; dans la plupart des cas, cette pression (contre-balancée sur l'autre face du piston par celle du condenseur) ne fait même pas équilibre aux frottements propres de la machine; le travail obtenu vers la fin d'une détente aussi grande cesse donc d'avoir une valeur pratique.

Mais voyons surtout de combien une détente de 160 à 30 degrés nous forcerait à agrandir le cylindre moteur de nos machines ordinaires et la *pompe négative* de la marche à cycle parfait.

A 160 degrés, on a

$$r_0 = 493^c,56, \quad q_0 = 161,74;$$

à 30 degrés, ces termes ont pour valeur

$$r_1 = 585^c,62, \quad q_1 = 30^c,026;$$

on a aussi

$$c_m = \frac{161,74 + 30,026}{160 + 30} = 1,0093.$$

Il vient donc

$$m_1 = \frac{T_1}{r_1}\left(\frac{r_0}{T_0} + c_m M \log \frac{T_0}{T_1}\right)$$
$$= \frac{302,85}{585,62}\left(\frac{493,56}{434,59} + 1^{kg}.1,0093 \log \frac{434,59}{302,85}\right) = 0,77583$$

pour la quantité de vapeur qui reste quand 1 kilogramme de vapeur à 160 degrés s'est détendu jusqu'à 30 degrés. A 160 degrés, le volume spécifique de la vapeur est sensiblement 0,3011; à 30 degrés, il est $33^{mc},266$. Il faudrait donc que, dans le cylindre moteur, le volume s'accrût de 0,3011 à 33,266.0,77583 ou $25^{mc},809$! Un pareil nombre, disons un cylindre de ces dimensions, rend superflue toute réflexion critique. Voyons cependant, pour ne rien négliger, quel serait aussi le volume de notre pompe négative.

L'évaporation à température constante, 160 degrés de notre kilogramme d'eau, nous coûte $493^{cal},56$. Pour décrire le cycle fermé parfait, il faudra donc rendre au condenseur

$$Q_1 = 493,56 \frac{302,85}{432,85} = 345^{cal},33,$$

et condenser par conséquent, à $t_1 = 30^o$,

$$x = \frac{345,33}{r_1} = \frac{345,33}{585,62} = 0,58968.$$

Il restera donc un poids de vapeur

$$(0,77583 - 0,58968) = 0,18615,$$

dont le volume est par conséquent

$$V_2 = 0,18615 . 33,226 = 6^{mc},192.$$

Tel serait le volume de notre pompe alimentaire ou négative. Ici encore toute réflexion critique est inutile.

Il est bien clair que, dans le cas que nous venons d'examiner, le cylindre moteur et la pompe foulante sont tellement volumineux que nous perdrions d'un côté en frottements beaucoup plus que nous ne gagnerions de l'autre en travail. En un mot, par des raisons tout à fait pratiques, la machine à vapeur avec cycle rompu et détente modérée rend mieux, *malgré ses défauts,* que ne pourrait le faire la machine exécutant le cycle parfait.

L'une des raisons du mauvais rendement des machines à gaz essayées sur une grande échelle repose, avons-nous vu, sur les dimensions colossales qu'on a dû donner aux pompes positive et négative, par suite des très-faibles différences de pression dont on disposait. L'air à 1 atmosphère qu'on porte, par exemple, de zéro à 200 degrés ne prend que $0^{atm},73$ en sus ; et encore cette pression est-elle produite par le travail négatif de la pompe alimentaire, l'échauffement de

$$T_x = T_1 \sqrt{\frac{T_0}{T_1}}$$

ne faisant ensuite qu'accroître le volume de V_2D à $V_2D \frac{T_0}{T_x}$.

Cette défectuosité, qui en implique bien d'autres qu'on aperçoit à première vue, a mis jusqu'ici, quoi que la réclame en ait pu dire, la machine à gaz bien au-dessous de la machine à vapeur. Les différences de pression considérables que nous obtenons ici avec de faibles accroissements de température ont de graves inconvénients aussi; mais elles ont du moins cet avantage sans égal de nous permettre de réduire

le volume du cylindre moteur à des dimensions telles, que les frottements du piston deviennent réellement de petites fractions du travail total.

On dispose cependant d'un moyen bien simple pour obvier en grande partie à l'inconvénient des petites différences de pression que nous signalons : il suffit, pour s'en convaincre, de considérer l'équation du travail ou

$$F_e = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1 V_2 \left(\sqrt{\frac{T_0}{T_1}} - 1\right)^2,$$

dans laquelle V_2 désigne le volume de la pompe alimentaire et P_1 la pression au rafraîchisseur. Il est clair que, si nous accroissons P_1 de 1 à 10 atmosphères, nous pourrons réduire V_2 et aussi V_1 (volume du grand cylindre) de 10 à 1, sans que la force F_e varie théoriquement ; et il est tout aussi clair que, expérimentalement, la valeur réelle du travail externe recueilli s'accroîtra par la diminution des frottements, etc. Les 48 chevaux, par exemple, qu'avec $P_1 = 10333^{kg}$ nous n'obtenons qu'à l'aide d'une pompe de 1 mètre cube, seront gagnés maintenant à l'aide d'une pompe négative de $0^{mc},1$, ou 100 litres, et d'une pompe positive de 131 litres, dimensions qui n'ont plus rien que de très-abordable.

C'est sous ces conditions que la machine à gaz pourra prendre un caractère usuel et utile, surtout si, au lieu de vouloir l'employer comme moteur unique, on la combine au contraire avec la machine à vapeur ordinaire, de manière à utiliser sous forme dynamique la chaleur perdue de la fumée, au lieu d'employer cette chaleur à chauffer l'eau d'alimentation, comme on le fait d'habitude (et avec raison jusqu'ici).

Toutefois une nouvelle difficulté pratique se présente ici. Les condenseurs à grande surface n'ont jusqu'ici rendu que très-temporairement ce qu'on en attendait, par cette raison

très-simple que les surfaces métalliques qui les forment se couvrent rapidement d'une couche isolante de graisse qui y arrive avec la vapeur.

Mais notre rafraîchisseur, malheureusement, se trouvera exactement dans les mêmes conditions que les condenseurs à surface; il se couvrira intérieurement de la graisse plus ou moins brûlée qu'apportera le gaz (quel qu'il soit), et le refroidissement n'y aura plus lieu avec une rapidité suffisante. S'il m'est permis de descendre dans le domaine de la personnalité, je dirai que c'est ce dernier motif qui m'a empêché depuis longtemps déjà d'exécuter une machine à gaz dans les conditions que je viens d'indiquer. Tant qu'on n'aura pas trouvé un moyen certain de prévenir le dépôt des matières grasses ou charbonneuses, ou un moyen rapide et peu dispendieux d'enlever ce dépôt une fois formé, on arrivera nécessairement à des insuccès dans l'emploi du condenseur à surface ou du rafraîchisseur.

Je termine ici ce Chapitre, non parce que je pense avoir dit *tout* ce qui est à dire, bien loin de là, mais parce que je crains de lui donner une étendue trop grande relativement à la nature et au sujet général de cet Ouvrage. J'espère cependant qu'aucun de mes lecteurs ne m'en voudra d'être entré dans certains détails minutieux et presque techniques. J'ai dû faire une large part à la critique; j'ai fait tomber peut-être plus d'une illusion : on n'en fera assurément point de reproches soit à l'analyste, soit au physicien expérimentateur. Mon désir légitime était de rectifier une foule d'idées incorrectes qu'on s'est faites, soit sur les fonctions intimes de la machine à vapeur, soit sur le rendement possible des moteurs à gaz. Mon désir aussi était de tracer une voie plus sûre et moins hérissée d'écueils à ceux qui voudront chercher et appliquer des perfectionnements réels aux moteurs actuels.

Je me suis à dessein tenu en ce sens dans le domaine exclusif des faits connus et bien étudiés. Une découverte imprévue pourra un jour ou l'autre étendre ce domaine d'une façon inespérée. Il serait insensé de douter que l'avenir ne réserve aux sciences physiques et mécaniques des progrès tout aussi considérables que ceux que nous avons vus s'accomplir jusqu'à nos jours ; mais il serait tout aussi insensé de spéculer sur ce qui est encore absolument caché dans la brume de l'horizon. On découvrira sans doute, sinon des forces nouvelles, du moins des moyens nouveaux de mieux utiliser les forces connues ; mais, tant que cette découverte n'aura pas pris le jour, il sera puéril d'y faire même allusion.

LIVRE V.

SECONDE BRANCHE DE LA THERMODYNAMIQUE.

CHAPITRE PREMIER.

CAPACITÉ CALORIQUE ABSOLUE DES CORPS.

Nous avons vu que la subdivision de la Thermodynamique en deux branches distinctes repose sur la *dissection* plus ou moins complète que nous faisons de l'équation

$$Q = U + AF,$$

dans laquelle U désigne la variation de la chaleur et de l'énergie qui a lieu entre deux limites données de température ; F désigne le travail externe rendu (ou consommé), et enfin Q désigne la quantité de chaleur ajoutée ou soustraite.

Cette équation, différentiée telle quelle, devient

$$dQ = dU + A\,dF = dU + A\,(P\,dV + V\,dP),$$

et, si sous cette forme nous la combinons avec la différentielle des équations

$$AF = Q\left(\frac{T_0 - T}{T_0}\right), \quad \frac{Q}{Q_0} = \frac{T}{T_0},$$

que nous donne la Proposition II, nous arrivons immédiatement et sans nulle difficulté à un ensemble d'équations nouvelles et générales que nous pouvons ensuite tout aussi facile-

ment particulariser et appliquer à l'étude de telle ou telle espèce de corps.

Ce sont l'emploi et les développements des équations de ce genre qui, mathématiquement parlant, constituent la première branche de la Thermodynamique. Si nous quittons le point de vue purement mathématique pour nous placer à celui de la réalité physique des choses, le principe de cette méthode est facile à discerner. La chaleur externe que nous ajoutons à un corps est employée à produire non-seulement un changement dans la température, mais encore généralement un travail interne et externe. Par la nature même de la constitution des corps, la chaleur consommée en travail interne lorsque le corps s'échauffe est nécessairement restituée intégralement, soit sous forme de chaleur, soit sous forme de travail externe, lorsque le corps, en se refroidissant, revient à son état primitif. Nous pouvons donc faire une même somme commune avec la quantité de chaleur réelle, à chaque instant présente, et avec la quantité de chaleur potentielle que représente le travail interne entre les deux mêmes limites de température, sans nous inquiéter de la manière particulière suivant laquelle s'opère ce travail interne. En procédant ainsi, nous nous tenons visiblement en dehors de toute hypothèse sur le *mécanisme* particulier des phénomènes internes, et les résultats généraux ou particuliers auxquels nous arrivons sont eux-mêmes garantis de toute apparence hypothétique.

Nous avons vu par le Livre III à quels magnifiques résultats conduit la méthode employée dans cette première branche, et pourtant je me suis tenu dans un cercle de phénomènes assez limité.

Si, au lieu de laisser intacte la somme *hétérogène* U, nous la décomposons d'abord en ses deux termes principaux, C

chaleur présente et AH chaleur potentielle, que représente le travail interne H, et si ensuite nous remarquons : 1° d'une part, qu'une quantité de chaleur réelle peut toujours être représentée par le produit d'un nombre constant et d'une variation de température; 2° d'autre part, qu'un travail I est aussi toujours le produit d'une certaine résistance R et d'un certain chemin à parcourir v, il vient

$$\begin{aligned} dQ &= dC + A\,dH + A\,dF \\ &= K\,dT + A\,(R\,dv + v\,dR + P\,dV + V\,dP). \end{aligned}$$

Cette équation élémentaire forme, comme je l'ai déjà dit (Livre III, Chapitre IV), et comme nous allons bientôt le voir, la base fondamentale de toutes les investigations analytiques ou expérimentales, de toutes les interprétations des phénomènes dont l'ensemble constitue la seconde branche de la Thermodynamique.

Remarquons de suite et expressément que, sous la forme précédente et par suite de la définition de ses divers termes, notre équation ne présente absolument aucune apparence de caractère hypothétique. Je montrerai même, dans un Chapitre spécial, qu'au point de vue physique et réel elle est plus rigoureuse que n'importe laquelle des équations dont tous les analystes sans exception se sont servis comme base de leurs développements mathématiques. Je montrerai quelle est beaucoup moins hypothétique dans son essence que l'équation

$$t = \varphi(V, P)$$

entre autres, qu'on considère comme indiscutable. L'hypothèse ne commence que quand il s'agit d'assigner des valeurs, à la fois rationnelles et numériquement correctes, aux divers termes K, R, v. Cette simple remarque nous indique la

marche que nous avons à suivre pour nous servir de notre équation avec sécurité et sans le moindre risque de faire fausse route. Dans le Livre II, lorsqu'il s'est agi, entre autres, de la définition et de la justification du terme de *température absolue,* nous avons commencé par laisser à ce terme un sens tout à fait conventionnel, puis en l'employant, toujours sous cette forme, dans des équations d'abord générales et algébriques, puis de plus en plus particulières et numériques, nous l'avons vu se dépouiller peu à peu lui-même de tout caractère hypothétique pour revêtir celui de la certitude.

En procédant ici absolument de la même manière, quant à nos divers termes en apparence conventionnels, nous atteindrons un but semblable; nous verrons se transformer en réalités physiques ce que nous n'avions admis d'abord qu'à titre de pures définitions et d'auxiliaires.

Commençons par l'un des termes depuis longtemps connus et usités, qui figure dans notre équation, celui de capacité calorifique absolue.

§ Ier.

Définition de la capacité calorifique absolue. La détermination directe dans certains cas exceptionnels.

La *température est l'intensité de la* FORCE CALORIQUE dans un corps ou dans l'espace.

Telle est la définition la plus correcte et la plus rationnelle que nous puissions, dans l'état actuel de la Science, donner de ce que nous nommons *température* (1).

Il résulte immédiatement de cette définition que la tempé-

---

(1) Tome I, page 180.

rature, que l'intensité de la force calorique doit être directement proportionnelle à la *quantité* de force présente.

Cette définition et la conclusion qui en découlent sont correctes en toute hypothèse sur la nature particulière de la chaleur : qu'avec la plupart des physiciens modernes on la considère comme un mouvement oscillatoire des atomes matériels, qu'avec l'école matérialiste on aille jusqu'à faire de la force en général un mouvement, ou qu'acceptant l'interprétation que, selon ma conviction, les progrès à venir substitueront à toutes les autres, on considère la force comme un élément spécifique de l'univers; il importe seulement de remarquer que le mot *quantité* doit être pris dans un sens plus élevé et plus large que celui qu'il a dans le langage ordinaire. Quelle que soit la nature de la force (et fût-elle un mouvement matériel), nous pouvons toujours mathématiquement la considérer comme une grandeur susceptible d'augmentation et de diminution; et, pourvu que nous employions un mode de mesure en harmonie avec cette grandeur, les valeur particulières qu'elle affecte en chaque cas constituent des quantités dans le sens le plus large du terme (1).

Traduite sous une forme palpable et physique, la conséquence de notre définition est :

Qu'à des *quantités égales* de chaleur ajoutées ou retranchées à un corps doivent répondre des *accroissements* (positifs ou négatifs) *égaux* de température, *pourvu que la chaleur soit employée tout entière et exclusivement à modifier la température.*

Par conséquent aussi la *capacité calorifique réelle* des corps

(1) C'est à peu près dans ce sens, mais en termes différents, que s'exprime aussi M. Clausius dans son exposé sur la fonction potentielle.

est une constante, absolument indépendante de leur température et de leur état.

C'est, si je ne me trompe, M. Clausius qui, le premier, a posé en principe la constance de la capacité réelle des corps; il y est arrivé toutefois par des considérations très-différentes de celles qui précèdent, mais très-valides aussi.

Au premier abord, notre assertion peut sembler étrange aux physiciens habitués à prendre pour capacité calorifique les valeurs qu'on a jusqu'ici données sous ce nom dans les Tables, et habitués tout naturellement à considérer ces valeurs comme des variables. Si, en effet, nous nous arrêtons aux nombres tabulaires, nous trouvons en toute première ligne la capacité de l'eau, qui à zéro sert d'unité générale, grandir avec la température selon la loi empirique

$$c = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2,$$

et tomber brusquement à 0,47 (environ) pour la vapeur, à 0,5 pour la glace; nous voyons la capacité du carbone varier de 0,149 à 0,261, selon qu'il est à l'état de diamant ou à celui de noir animal; nous voyons celle du platine s'élever de 0,0335 à 0,0382, lorsqu'on fait l'expérience d'abord de zéro à 100 degrés, puis de zéro à 1200 degrés (Regnault).

Notre restriction en italiques : *pourvu que toute la chaleur soit employée à modifier la température*, dissipe tous les doutes et explique clairement la différence qui existe entre les nombres tabulaires et les valeurs de la capacité réelle. Elle nous fait prévoir quels sont les cas, fort rares, dans lesquels nous pouvons arriver immédiatement à une détermination correcte de la capacité réelle.

Pour établir les nombres tabulaires, on mesure, soit par la méthode des mélanges, soit à l'aide du calorimètre à glace, soit par toute autre voie, la quantité q de chaleur que prend

ou qu'abandonne un poids M d'un corps en passant de la température t_0 à la température t_1, et l'on pose

$$c = \frac{q}{M(t_1 - t_0)}.$$

Mais, puisque l'on a

$$q = MQ = M(C + AH + AF),$$

équation correcte en toute hypothèse, il vient

$$c = \frac{C}{t_1 - t_0} + \frac{A(H + F)}{t_1 - t_0}.$$

La seule inspection de cette équation nous montre que le chiffre tabulaire c est en général (disons toujours) une *somme hétérogène*, la partie $\frac{A(H + F)}{t_1 - t_0}$ étant le quotient de la division par $(t_1 - t_0)$ d'une quantité de chaleur disparue $A(H + F)$, et la partie $\frac{C}{t_1 - t_0}$ seule étant une réalité. Ainsi c non-seulement ne peut être considéré comme une capacité calorifique, mais ce terme pris en lui-même n'a aucun caractère permanent, puisque la partie F de la somme $(H + F)$ est une arbitraire qui peut varier de zéro à un certain *maximum*.

Si l'on désigne par K le quotient $\frac{C}{t_1 - t_0}$, *provisoirement* supposé constant, on a visiblement

$$K(t_1 - t_0) = Q - A(H + F),$$

d'où

$$K = \frac{Q - A(H + F)}{t_1 - t_0},$$

et c'est ce terme qui seul désormais peut être considéré comme la capacité calorifique d'un corps. Quelque claires que soient les conditions précédentes, il n'est pas moins

nécessaire, pour éviter désormais toute méprise, toute confusion, de donner à cette capacité une dénomination spéciale. Celle de CAPACITÉ ABSOLUE était la plus naturelle. Nous laisserons, pour ne pas employer inutilement de dénomination nouvelle, le nom de *capacité vulgaire* aux nombres tabulaires.

L'équation

$$K = \frac{Q - A(H + F)}{t_1 - t_0}$$

nous montre à première vue quels sont les corps pour lesquels nous pourrons déterminer la valeur réelle de K.

Si certaine, si évidente qu'elle nous apparaisse maintenant, l'existence du travail interne H ne nous est connue que par voie d'induction et de raisonnement; nous ne disposons d'aucun moyen expérimental pour mesurer directement la valeur des composantes de ce travail : la valeur de la résistance totale surmontée et l'espace décrit par un point donné soumis à cet effort total. Nous ne parvenons même que dans des cas très-rares et très-restreints à déterminer le produit H lui-même, et, dans l'immense majorité des cas, nous ne pouvons en connaître la valeur que par contre-coup, et K étant déjà connu. Le travail externe F et par suite la valeur AF, au contraire, peuvent être toujours mesurés directement, puisque nous connaissons la pression externe à laquelle nous soumettons un corps et que nous pouvons mesurer son accroissement de volume pour une variation $(t_1 - t_0)$.

Il résulte de ce qui précède que les seuls corps pour lesquels nous pourrons connaître K sont ceux où le travail H, pendant la variation $t_0 \equiv t_1$, est nul ou du moins négligeable. Ce sont évidemment aussi ceux dans lesquels la *résistance interne à l'expansion, l'attraction moléculaire*, est nulle ou négligeable. Ces corps sont fort peu nombreux, beaucoup moins nombreux qu'on ne le pensait autrefois. Ce n'est que

parmi les gaz que nous pourrons les trouver. On admettait, il y a peu d'années encore, que tous les gaz, que toutes les vapeurs sont absolument dénués d'attraction moléculaire, de cohésion. Nous avons déjà vu sommairement combien cette manière de voir était inexacte : j'y reviendrai longuement et avec toute l'attention nécessaire dans ce cinquième Livre.

Parmi les gaz connus, trois seulement, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, obéissent sensiblement à la loi de Mariotte et de Gay-Lussac, dans des limites un peu écartées de variation de pression et de température. Pour ces trois gaz aussi, M. Regnault a trouvé la capacité calorifique (à pression constante) indépendante des pressions et des températures. C'était là, nous le verrons bientôt, une conséquence forcée du premier fait.

Pour ces trois gaz, M. Regnault a admis :

Hydrogène. . . . . $c_p = 3,409$

Oxygène. . . . . $c_p = 0,21751$

Air atmosphérique. . . . . $c_p = 0,2375$

d'où

Azote . . . . . $c_p = 0,2438$

Le travail interne étant ici sensiblement nul, il suffit, pour déterminer K, de retrancher de c_p la valeur de AF, c'est-à-dire la quantité de chaleur employée en travail externe lorsque l'unité de poids du gaz s'échauffe de 1 degré sous une pression constante. La valeur de F, pour 1 mètre cube de gaz, est visiblement

$$\frac{10333^{kg}}{272^{\circ},85} = 37^{kgm},871,$$

d'où

$$AF = \frac{37,871}{425} = 0^{cal},08910735.$$

Mais à une pression de 1 atmosphère, ou 10333 kilogrammes aussi, on a :

Pour la densité de l'hydrogène	. . . . .	$\Delta = 0,089578$
» l'oxygène	. . . . .	$\Delta = 1,429802$
» l'azote	. . . . .	$\Delta = 1,256167$

Il vient donc, pour les valeurs de AF répondant à l'unité de poids :

Hydrogène . .	$AF = 0,08910735 : 0,089578$	$= 0,994746^{Cal}$
Oxygène . . .	$AF = 0,08910735 : 1,429802$	$= 0,0623214$
Azote.	$AF = 0,08910735 : 1,256167$	$= 0,0709359$

On a donc enfin (approximativement) :

Hydrogène.	$K = c_p - AF$	$= 2,41425$
Oxygène.	$K = c_p - AF$	$= 0,15517$
Azote	$K = c_p - AF$	$= 0,17286$

L'hydrogène, l'oxygène et l'azote, par leurs propriétés chimiques et physiques, sont aussi différents les uns des autres qu'il est possible. Or, par le fait même que les valeurs de c_p sont constantes chez ces trois corps, celles de K le sont aussi. Cette conséquence constitue la plus belle vérification possible de la proposition énoncée en tête de ce paragraphe et fondée sur les considérations théoriques à la fois les plus simples et les plus inattaquables. Nous pouvons admettre, en un mot, que, si nous parvenons à déterminer K pour tout autre corps, nous pourrons considérer cette capacité comme tout aussi constante qu'elle l'est pour les trois corps que nous venons d'étudier.

§ II.

Loi de Dulong et Petit. Ses conséquences.

Sur une soixantaine de corps simples et sur un nombre indéfini de corps composés, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote sont les seuls pour lesquels nous puissions, par le procédé, *à peu près direct*, qui vient d'être démontré, arriver à connaître avec une approximation suffisante la capacité calorifique absolue. Aucun des autres gaz étudiés par M. Regnault n'obéit plus (même approximativement) à la loi de Mariotte; et de ce seul fait nous serons bientôt amenés à conclure forcément que dans aucun de ces gaz non plus le travail interne (ou AH) n'est négligeable; et, comme la valeur de ce travail ne peut être établie directement, nous ne pouvons, pour aucun de ces gaz, connaître la valeur

$$K = c_p - A(H + F);$$

à bien plus forte raison en est-il de même quant à tous les corps liquides ou solides.

Si nous ne disposions d'aucun moyen accessoire certain pour déterminer K, nos connaissances sur les propriétés intimes et spécifiques des corps seraient donc bien réduites. Ne pouvant déterminer K que quand AH est nul, nous n'arriverions en général à aucune donnée positive quant aux valeurs du travail H lui-même; nous n'arriverions par contre-coup à aucune donnée digne de confiance sur les forces moléculaires.

Heureusement le moyen accessoire dont je parle est à notre portée immédiate. Une des plus belles lois de la Physique moderne va nous servir en quelque sorte d'instrument certain d'investigation. J'ai déjà eu occasion, dans divers travaux; de faire ressortir l'importance de la loi de Dulong et Petit; nous

pouvons, sans crainte d'exagération, placer sa découverte à la hauteur de celle de la gravitation universelle. La suite de ce Chapitre et tout l'ensemble de ce Livre V ne tarderont pas à justifier cette assertion.

L'énoncé de cette loi est :

Que le produit du poids atomique d'un corps simple ou d'un composé défini par sa capacité calorifique est à fort peu près constant.

Les deux tableaux suivants justifient pleinement cet énoncé.

Corps simples.

	c_v	a	ac_v	K	AH
Lithium	0,9408	40,18	37,8	0,3733	0,5675
Magnésium	0,2499	150	37,49	0,1	0,1499
Soufre	0,2026	201,16	40,76	0,07457	0,1280
Silicium	0,176	222,30	39,12	0,08523	0,09075
Potassium	0,1696	244,50	41,47	0,0884	0,0813
Manganèse	0,1217	325	39,55	0,04616	0,0755
Fer	0,1138	339,21	38,60	0,04422	0,0696
Cobalt	0,107	369	39,48	0,04065	0,0664
Nickel	0,1086	369,68	40,15	0,04057	0,068
Cuivre	0,0952	395,70	37,83	0,0379	0,0573
Zinc	0,0956	403,23	38,55	0,0372	0,0584
Arsenic	0,0814	407,04	38,26	0,03189	0,0495
Sélénium	0,0837	494,58	41,40	0,03033	0,0534
Palladium	0,0593	665	39,32	0,02255	0,0368
Argent	0,057	675,8	38,52	0,0222	0,0348
Cadmium	0,0567	696,77	39,51	0,02153	0,0352
Étain	0,0563	735,29	41,40	0,0204	0,0359
Iode	0,0541	789,75	42,73	0,01899	0,0351
Tellure	0,0516	801,76	41,37	0,0187	0,0329
Antimoine	0,0508	806,45	40,97	0,0186	0,0322
Platine	0,0324	1233,50	39,97	0,01216	0,0202
Or	0,0324	1243	40,27	0,01206	0,0203
Mercure	0,0333	1265,82	42,15	0,01185	0,0215
Plomb	0,0314	1294,50	40,65	0,01158	0,0198
Bismuth	0,0308	1330,42	40,98	0,01127	0,0195
			39,93		

Corps composés.

	N	a	c_v	ac_v	K	AH
Oxyde plombique	2	1294,5 + 100	0,05118	71,34	0,021513	0,02967
» mercurique	2	1265,8 + 100	0,05179	70,74	0,021965	0,02983
» manganeux	2	345,9 + 100	0,15704	70,01	0,06728	0,08976
Sulfure stanneux	2	735,34 + 201,16	0,08365	78,34	0,03203	0,05162
» ferreux	2	339,24 + 201,16	0,1357	73,33	0,05551	0,08019
Oxyde ferrique	5	2.339,24 + 300	0,1757	171,9	0,07665	0,0991
» chromique	5	2.351,8 + 300	0,1796	180	0,07473	0,10487
Acide borique	4	136 + 300	0,23743	103,52	0,1376	0,09983
Chlorure potassique	4	2.244,5 + 2.221,33	0,17295	161,2	0,0644	0,10855
» argentique	4	2.675,8 + 2.221,33	0,09109	163,12	0,03343	0,0576
» barytique	3	856,88 + 2.221,33	0,08957	116,44	0,03461	0,05496
» plombique	3	1294,50 + 2.221,33	0,06641	115,35	0,0259	0,04051
Sulfide stannique	3	735,29 + 2.201,16	0,11932	135,66	0,03955	0,07977
Chloride stannique	5	735,29 + 4.221,33	0,1476	239,18	0,04628	0,10132
» titanique	5	303,66 + 4.221,33	0,19145	227,63	0,06311	0,12834
Nitrate potassique	10	2. 87,5 + 2.244,96 + 600	0,23875	302,5	0,1184	0,1204
» barytique	9	2. 87,5 + 856,88 + 600	0,15228	248,83	0,08262	0,06966

Nous disons que le produit est à fort peu près constant. Cette restriction est nécessaire : 1° pour vingt-cinq corps simples étudiés depuis l'époque de Dulong par M. Regnault, la moyenne des produits est 39,953; pour le cuivre, le produit tombe à 37,849; pour l'iode, il s'élève à 42,703; 2° quand on passe aux corps composés, on voit tout d'abord que le produit fait un saut brusque dont la grandeur varie d'une espèce de combinaison à l'autre; mais on voit aussi que les écarts pour un même ordre de composés deviennent encore plus grands que pour les corps simples.

Beaucoup de physiciens ont conclu de là que la loi n'est qu'une espèce d'approximation, une loi théorique qui ne se réalise qu'à peu près. Ce jugement est exact si l'on prend l'énoncé tel qu'il a été donné, et *tel qu'il a seul pu être donné*, par Dulong et Petit. Il devient faux si l'on rectifie cet énoncé, comme nous sommes en mesure de le faire aujourd'hui, et comme l'eussent certainement présenté ces deux grands physiciens, s'ils avaient pu savoir en 1819 ce que c'est que la capacité calorifique réelle d'un corps. Nous sommes, en effet, maintenant à même de rendre compte des prétendus écarts de la loi; et, si quelque chose a lieu de nous étonner, c'est que ces écarts ne soient pas beaucoup plus grands. Occupons-nous d'abord du saut brusque qui a lieu des corps simples aux corps composés et d'un ordre de ceux-ci à un autre.

Dès 1848, M. Wœstyn [1] a fait cette remarque de la plus haute importance : c'est qu'au point de vue de la capacité calorifique (vulgaire), les éléments combinés chimiquement se comportent *comme s'ils étaient simplement mêlés* en mêmes proportions; de telle sorte que, si l'on désigne par a_c le

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XXIII, p. 295.

poids atomique d'un composé, et par a_0, a_1, a_2 ceux de ses éléments; par c_c, c_0, c_1, c_2 leurs capacités calorifiques (vulgaires), par n_0, n_1, n_2 les nombres relatifs d'atomes qui forment l'atome composé, et par N le nombre total d'atomes, on a

$$Na_c c_c = a_0 c_0 n_0 + a_1 c_1 n_1 + a_2 c_2 n_2 + \ldots.$$

La remarque de M. Wœstyn, pleinement justifiée par le tableau ci-dessus, est capitale; nous y reviendrons bientôt comme il convient.

Mettons maintenant et l'énoncé de Dulong et la remarque de M. Wœstyn en harmonie avec les données actuelles de la science.

Sous forme algébrique correcte, le produit du poids atomique a d'un corps par la capacité vulgaire a pour expression

$$ac = a[\mathrm{K} + \mathrm{A}(\mathrm{H} + \mathrm{F})].$$

Dans le membre droit, AF est une variable (arbitraire dans de certaines limites); AH peut être *a priori* considéré comme fonction de la température absolue T et, de plus, A (H + F) constitue une somme de chaleur à l'*état potentiel*. Le produit ac est donc à la fois variable et *hétérogène*. La seule partie qui puisse y être constante, c'est aK. En d'autres termes, c'est au produit de la *capacité absolue par le poids atomique* que peut s'appliquer exclusivement la loi de Dulong et Petit; c'est pour lui seul que nous avons le droit d'écrire

$$a\mathrm{K} = \text{const.}$$

Cette considération, si simple et si évidente, modifie profondément la question : le produit hétérogène ac ne peut être que variable; le produit homogène (aK) peut être seul constant, et nous verrons plus loin qu'il l'est réellement.

Étant connue la capacité absolue d'un seul corps simple,

nous sommes désormais à même de calculer celle de tous les autres corps simples dont nous connaissons le poids atomique. En effet, on a

$$a_t K_t = a_0 K_0 = a_1 K_1 = a_2 K_2 = \ldots,$$

et, par suite,

$$K_0 = K_t \frac{a_t}{a_0}, \quad K_1 = K_t \frac{a_t}{a_1} \cdots;$$

et, à l'aide de la loi de M. Wœstyn rectifiée, ce que nous disons d'un corps simple s'étend à toutes les combinaisons définies. Soient, en effet, K_t la capacité absolue d'un composé quelconque; a_0, a_1, a_2,... les poids atomiques des éléments composants; n_0, n_1, n_2,... le nombre relatif des atomes, et soit toujours (aK) le produit du poids atomique d'un élément quelconque par sa capacité absolue. On a

$$aK = \frac{K_t(a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots)}{n_0 + n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{K_t(a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots)}{N},$$

et, par conséquent,

$$K_t = \frac{aKN}{a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots}.$$

Telle est l'expression algébrique de la loi de M. Wœstyn corrigée.

Le produit de l'un quelconque des éléments chimiques par sa capacité calorifique absolue constitue, comme on voit, une constante universelle. Cherchons à la déterminer une fois pour toutes.

Nous avons vu que, pour trois des gaz les plus opposés par leurs propriétés générales, on a sensiblement AH = 0; pour ces gaz AF est connu; nous avons donc pu poser

$$K = c_v = c_p - AF.$$

Mais, en prenant l'oxygène comme unité des poids atomiques, on a

$$a_0 = 100, \quad a_h = 6{,}25, \quad a_n = 87{,}5.$$

Il vient ainsi :

Oxygène	$a_0 K = 15{,}519$
Hydrogène	$a_h K = 15{,}089$
Azote.	$a_n K = 15{,}125$

L'hydrogène étant celui de ces trois gaz (à 1 atmosphère et à zéro) qui se trouve encore le plus éloigné de son point de liquéfaction, nous pouvons admettre la valeur 15,089, ou simplement 15, comme suffisamment correcte. Je dis *suffisamment :* il faudrait, en effet, des expériences d'une exactitude sans pareille pour pouvoir décider que l'une de ces valeurs est plus près de la vérité que l'autre. Quant à celle que donne l'oxygène, il est visible que son excès de grandeur, s'il ne dérive de très-faibles fautes commises sur la détermination de a_0 (relativement à a_h et a_n) ou de c_p, doit être attribué à ce que pour ce gaz AH n'est pas absolument nul. Nous avons donc en définitive, et sous forme tout à fait générale,

$$15 = K_t \frac{a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots}{N},$$

et, par conséquent, nous sommes à même de déterminer maintenant K pour tous les corps connus.

Soit proposé, comme exemple, de déterminer la capacité absolue du fer. On a ici simplement

$$n_0 = 1, \quad a_0 = 339{,}21,$$

d'où

$$K = 15 : 339{,}21 = 0{,}0445.$$

Prenons un cas beaucoup plus compliqué, celui du nitrate barytique. On a

$$a_0 = 87{,}5, \qquad a_1 = 100,$$
$$a_2 = 856{,}88, \qquad a_3 = a_4 = 100,$$
$$n_0 = 2, \qquad n_1 = 5,$$
$$n_2 = 1, \qquad n_3 = 1,$$

d'où

$$a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + a_3 n_3$$
$$= 87{,}5 + 5.100 + 856{,}88 + 100 = 1633{,}9$$

et

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 = \mathrm{N} = 2 + 5 + 1 + 1 = 9.$$

On a donc

$$\mathrm{K} = 15.9 : 1633{,}9 = 0{,}083175.$$

Nous aurons à revenir longuement encore sur ce mode de détermination.

§ III.

Discussion de la loi de Dulong et Petit, et de ses conséquences.

Le corollaire immédiat de la loi de Dulong et Petit, c'est que la quantité de chaleur qu'il faut pour échauffer d'un degré l'unité de poids d'un corps est exclusivement proportionnelle au nombre des atomes qui forment ce poids, et n'a aucune dépendance avec les propriétés particulières des corps. En ce sens, l'énoncé de la loi, rendue rigoureusement correcte en y substituant K à c_v, est une première et belle confirmation, qui se présente à nous, de l'existence d'un atome chimique, invariable et fini en grandeur. Je dis une première : la suite de ce Livre V nous en fournira d'autres éga-

lement valables ; mais cette loi entraîne encore une autre conséquence du même ordre en importance.

L'existence ou la non-existence d'un nombre défini, mais assez grand, d'éléments chimiques, c'est-à-dire de corps ramenés par nous à leur dernier degré de réduction possible, ramenés à un état primordial, cette existence ou cette non-existence est une des questions les plus élevées, et aussi les plus débattues, qui se soient présentées dans nos sciences physiques. Admise de plus en plus généralement comme vraie, dès l'époque où la Chimie s'est constituée en un corps de science positive et régulière, l'hypothèse de la réalité de nos éléments a cependant à diverses reprises été remise en doute. Dans ces derniers temps surtout, par suite de considérations fondées, soit sur les rapports numériques simples qui existent entre les poids atomiques d'un certain nombre de ces corps que nous appelons *élémentaires,* soit sur des données de l'Astronomie physique ou de la Cosmogonie, plusieurs très-grands esprits ont été amenés à penser que les éléments chimiques proprement dits, quoique ayant une existence réelle, pourraient pourtant être bien moins nombreux qu'on ne l'admet.

Comme il arrive presque toujours lorsqu'un ordre d'idées longtemps cru juste se trouve partiellement ébranlé, d'autres penseurs ont renchéri considérablement sur la manière de voir précédente, qui est très-rationnelle et soutenable, et ont fini par avancer qu'il n'existe qu'un seul élément. Tel qui croit ne pouvoir assez rire des alchimistes admet, inconséquence étrange, que l'hydrogène est l'élément primordial unique ! Ces atomes de l'hydrogène, appelés désormais *centres de force* par une école qui nie pourtant l'existence de la force proprement dite, ces atomes en mouvement, en se poussant plus ou moins les uns vers les autres, seraient condensés plus

ou moins d'une façon *en apparence* permanente, formeraient ainsi nos éléments chimiques, et leurs combinaisons formeraient les corps, simuleraient ce que nous appelons *attraction*, *chaleur*, *électricité*.... La splendide et infinie variété des phénomènes de l'Univers et tout à la fois la stabilité des choses seraient ainsi engendrées par des points sans étendue, tous identiques entre eux, capables seulement de mouvements plus ou moins rapides, séparés par conséquent nécessairement par des espaces absolument vides! Que le lecteur me pardonne cette courte digression, en forme d'exposé synthétique. Avouons seulement que bien des alchimistes étaient moins audacieux, disons plus raisonnables, que certains métaphysiciens modernes.

La loi de Dulong et Petit et son corollaire jettent un jour remarquable sur le grand problème qui nous occupe ici accessoirement.

Nous voyons que le produit ac est presque constant pour un même ordre de combinaisons, mais qu'il diffère d'un ordre à un autre. On a en moyenne $ac = 39,95$ pour les corps considérés comme élémentaires; on a $ac = 74,51$ pour les combinaisons binaires (RO, RS); on a $ac = 158,54$ pour les combinaisons à 4 atomes (2R, 2Cl),.... Ces nombres sont entre eux à peu près en rapport simple. On a, en effet,

$$\frac{74,51}{R+O} = \frac{74,51}{2} = 37,25,$$

$$\frac{158,54}{(2R)+(2Cl)} = \frac{158,54}{4} = 39,16.$$

Si nous trouvons jamais un moyen de déterminer rigoureusement AH, de façon à pouvoir poser

$$K = c - A(H + F)$$

et à connaître rigoureusement et directement K, il est indubitable que nous trouverons pour toutes les combinaisons possibles des nombres en rapports simples et exacts avec notre produit universel

$$(aK) = 15.$$

En d'autres termes, nous trouverons (15×2) pour les combinaisons à 2 atomes, (15×5) pour celles à 5, etc. Il découle de là plusieurs conséquences frappantes que j'ai signalées il y a huit ans déjà, et auxquelles cependant personne n'a prêté l'attention qu'elles méritent [1]. Il me suffit de les formuler sans aucune démonstration pour que chacun les saisisse. Il est évident, en effet, puisque tous les composés d'un même ordre ont un même produit (ac) ou correctement (aK) :

1° Que, si nos éléments chimiques apparents sont des combinaisons contractées par d'autres éléments réellement simples et moins nombreux, ces combinaisons *sont du même ordre;* si l'une est à 2, à 3, à 5 atomes, *elles le sont toutes;*

2° Que si l'un quelconque de nos éléments (*apparents*) n'est pas simple, aucun ne l'est;

3° Que si, au contraire, l'un quelconque d'entre eux est simple, ils le sont tous; car le produit (aK) pour ce corps simple est nécessairement un *minimum* par rapport au produit, $(aK)_c$ répondant à n'importe quel corps composé;

4° Il est donc désormais impossible de soutenir que l'hydrogène, par exemple, est plutôt un élément réel que l'oxygène, que l'azote, que le soufre...; que l'hydrogène est l'élément primordial universel.

---

[1] *Analyse élémentaire de l'Univers.*

§ IV.

Suite de la discussion de la loi de Dulong et Petit.

Nous venons de voir à quels magnifiques résultats nous mènent, directement et sous la forme la plus inattaquable, les lois rectifiées de Dulong et Petit, et de M. Wœstyn.

Je vais, en terminant ce Chapitre, faire ressortir d'autres résultats non moins importants, mais montrer en même temps quelles immenses lacunes il nous reste à combler, avant que la lumière se fasse entièrement sur l'un des problèmes les plus élevés de la constitution des corps et de la matière en général.

Nous disons que, si la capacité calorifique vulgaire d'un corps composé quelconque et le poids atomique quelconque de ce corps sont c_m et a_t, on a, *à peu près*,

$$c_m a_t = c_m (a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots),$$

d'où

$$ca = \frac{c_m (a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots)}{N},$$

et que l'on a *rigoureusement*

$$a\mathrm{K} = \frac{\mathrm{K}_m (a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots)}{N}.$$

Comme la valeur de a_t, ou $(a_0 n_0 + a_1 n_1 + a_2 n_2 + \ldots)$ peut toujours se déterminer expérimentalement, il s'ensuit que, étant connu le nombre total $n_0 + n_1 + n_2 + \ldots = \mathrm{N}$ d'atomes que présente l'équivalent chimique d'un corps simple ou composé, nous connaissons la valeur de K; et réciproquement que, si nous connaissons K, *nous arrivons aussi par contre-coup et d'une manière certaine à la valeur de* N. L'importance de cette

dernière conclusion saute aux yeux; elle nous montre de quelle façon indissoluble la Chimie se trouve aujourd'hui liée à la Thermodynamique.

Nous avons vu que pour les trois gaz les plus éloignés de leur point de liquéfaction on a sensiblement

$$aK = 15.$$

Si pour l'azote et pour l'hydrogène nous prenons comme valeurs de a les nombres 175 et 12,5 qui représentent l'équivalent chimique, nous trouvons

$$aK = 30,$$

d'où il faut conclure : ou que l'hydrogène et l'azote sont des *composés binaires* par rapport à l'oxygène, ou que les nombres 12,5 et 175 représentent chacun 2 atomes, et qu'ainsi on a réellement

$$a = \tfrac{1}{2}\,175 = 87,5, \quad a = \tfrac{1}{2}\,12,5 = 6,25.$$

C'est, si je ne me trompe, ce dernier point de vue qui est adopté comme juste par la généralité des chimistes.

On voit quel haut intérêt présente désormais la recherche de méthodes nouvelles et correctes qui nous permettent de déterminer K : c'est là un des *desiderata* les plus pressants de la Science. Jusqu'ici cette détermination n'est possible que dans des cas exceptionnels : c'est ce qui ressortira des premiers paragraphes mêmes du Chapitre suivant.

Au point où nous sommes arrivés dans notre étude, tout ce qui concerne la capacité K est lié à la détermination du travail AH, et nous devons désormais faire marcher de front la discussion de ces deux termes.

CHAPITRE II.

LE TRAVAIL INTERNE CONSIDÉRÉ EN LUI-MÊME.

Avant de décomposer la grandeur H en ses deux éléments, résistance surmontée et chemin parcouru, nous allons l'étudier en elle-même dans les divers corps. Sous cette forme déjà et sous sa seule dénomination de travail interne, son emploi dans l'interprétation et dans l'analyse des phénomènes physiques constitue un fait tout moderne et un progrès immense dans la Science.

§ I.

Travail interne et capacité calorifique absolue des gaz.

Très-grand dans les corps solides, très-considérable encore dans les liquides, le travail interne n'est absolument nul même dans aucun gaz, si raréfié qu'il soit. Lorsque l'air atmosphérique, lorsque l'hydrogène passent brusquement d'une pression à une autre plus faible, *sans rendre de travail externe,* il s'y manifeste toujours un refroidissement, assez notable dans l'air très-comprimé, très-faible, mais non pas nul, dans l'hydrogène. Ce refroidissement ne peut être dû qu'au travail interne qui s'opère pendant que les molécules s'écartent les unes des autres.

Je dis : *sans rendre de travail externe.* C'est là le premier

fait à bien mettre en lumière. Ses conséquences sont faciles à tirer et presque évidentes.

Il y a un grand nombre d'années déjà que Gay-Lussac avait remarqué que, quand on laisse l'air atmosphérique pénétrer par un très-petit orifice dans une cloche de cristal où l'on maintient une raréfaction constante en faisant jouer les pompes d'une machine pneumatique, le thermomètre suspendu dans la cloche indique, pour ainsi dire, la même température que celui qui se trouve dans l'air ambiant. La température marquée dépend d'ailleurs, dans une certaine mesure, de la position du réservoir thermométrique par rapport à la veine de gaz en mouvement. Ce fait, à l'époque où Gay-Lussac l'a observé, a étonné au plus haut degré tous les physiciens. Il semblait en contradiction formelle avec cet autre fait connu bien antérieurement, à savoir, que l'air qu'on refoule fortement dans une pompe sans orifice s'échauffe (briquet pneumatique), et que celui qu'on raréfie dans la même pompe se refroidit. Faute d'une explication plausible, l'observation de Gay-Lussac est demeurée longtemps dans l'ombre et a été même prudemment passée sous silence dans la plupart des Traités de Physique de l'époque. Elle a reçu sa solution presque dès la naissance de la Thermodynamique.

Ce genre d'expériences a été repris depuis (1853) par M. Joule, sur la plus vaste échelle. Tout le monde aujourd'hui connaît ce remarquable travail; il constitue certainement l'un des plus beaux titres scientifiques du grand physicien anglais. Je n'ai besoin ici que de rappeler très-sommairement comment les expériences étaient conduites.

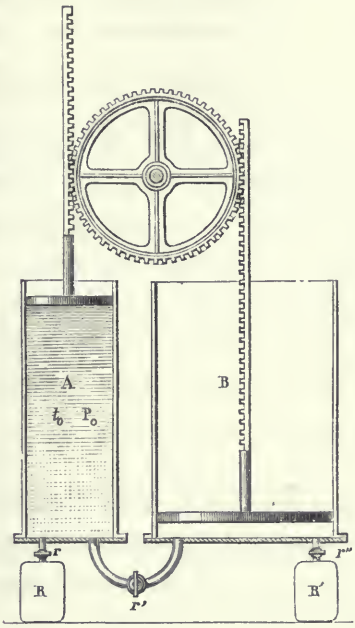
Le gaz soumis à l'expérience (air, hydrogène, acide carbonique) était foulé, régulièrement et à une pression voulue, par une pompe dans un long serpenteau de cuivre placé dans

une cuve d'eau dont la température ne variait que peu et très-lentement. A l'extrémité de ce serpenteau était adapté un ajutage particulier par lequel le gaz s'échappait après avoir été en quelque sorte filtré à travers du coton ou de la soie, et tombait à une pression très-peu différente de celle de l'atmosphère même : par cette disposition fort ingénieuse, la vitesse du gaz détendu était réduite à un *minimum*, et les indications du thermomètre placé dans le courant de gaz ne pouvaient plus être faussées par suite des chocs, etc.

Les résultats des expériences de M. Joule sont des plus frappants. Sur les trois gaz essayés, c'est l'hydrogène dont la température change le moins par la détente spontanée ; en passant de $4^{atm},65$ à 1 atmosphère, le refroidissement était à peine de $0^{o},076$, la température initiale étant 10 degrés. L'acide carbonique, au contraire, était celui qui se refroidissait le plus; en passant de $5^{atm},12$ à 1 atmosphère, ce gaz se refroidissait de $5^{o},05$, la température initiale étant $12^{o},84$. Le refroidissement de l'air, beaucoup moindre que celui de l'acide carbonique, était cependant (pour une même chute de pression) près de treize fois supérieur à celui de l'hydrogène.

Ni quant à l'expérience isolée de Gay-Lussac, ni quant au vaste ensemble d'expériences de M. Joule, on n'aperçoit à première vue qu'il ne peut se produire aucun travail externe auquel on puisse rapporter la variation de température. Le gaz, en passant du volume V_0 qu'il occupe à P_0 au volume $V_1 > V_0$ qu'il occupe à la pression $P_1 < P_0$, soulève de fait toute la colonne atmosphérique qui pèse sur lui et exécute un travail total $P_1 V_1$, et l'on ne voit pas, *a priori*, que ce travail soit le même que le travail total de compression $P_0 V_0$ qu'a coûté le refoulement. Rien n'est plus facile à démontrer pourtant que cette égalité (très-approximative). Reprenons, en effet, l'appareil à pistons solidaires qui m'a servi à la

démonstration de l'une des propriétés fondamentales des vapeurs. Supposons que le piston du petit cylindre ait juste



le cinquième de la surface de celui du grand, et que, lorsqu'il se trouve tout au haut de sa course, le cylindre soit rempli d'air ou d'hydrogène, ou d'acide carbonique à 5 atmosphères. Lorsque nous ouvrirons un tant soit peu le robinet *r*, le gaz passera graduellement dans le grand cylindre, dont le piston montera, tandis que son opposé descendra. La démonstration que j'ai donnée quant aux vapeurs s'applique ici dans toute son intégrité. A la fin de l'opération, comme pendant toute sa durée, la pression en B sera $\frac{1}{5^{atm}}$, tandis que le volume qui passe à chaque instant s'élévera de 1 à 5. On a, en un mot : $P_1V_1 = P_0V_0$, et il n'y a aucun travail externe produit en plus ou en moins.

En vertu de cette égalité, si, au lieu de rendre les pistons solidaires, nous les séparons, et si nous chargeons celui de A du même poids que celui de B, le gaz de A passera graduellement en B, lorsque nous entr'ouvrirons r, et le volume final en B sera $\frac{P_0}{P_1}$ fois le volume initial en A. Les choses se passent donc identiquement comme dans l'expérience de M. Joule, et, si le gaz change de température, ce n'est point à un travail externe qu'il faut l'attribuer. *Le changement, grand ou petit, ne peut dériver que d'un travail interne* qui s'opère dans le gaz par suite de l'écartement des molécules.

Il est visible, d'après cela, que si nous désignons par H le travail interne qui s'opère pendant que le gaz tombe de P_0 à P_1, ou passe du volume V_0 au volume $V_1 \frac{P_0}{P_1}$, on $aK\theta = AH$, d'où $K = \frac{AH}{\theta}$ ou, réciproquement, $H = EK\theta$, θ étant le changement de température du gaz. Ce changement sert donc de mesure pour la grandeur du travail interne qui s'opère entre deux limites.

On voit, d'après ce qui précède, quel haut degré d'importance ont les expériences de M. Joule. Pour en tirer directement et empiriquement la loi qui lie la grandeur de H à celle du changement de volume du gaz, il faudrait sans doute qu'elles fussent faites avec des pressions bien plus variées; il faudrait, par exemple, laisser tomber la pression de 2 à 1, de 3 à 1, de 4 à 1,..., de 20 à 1 atmosphère, et mesurer les variations des températures qui répondent à ces accroissements de volume.

Telles qu'elles sont, elles nous donnent déjà la clef d'un fait mis depuis en relief par M. Regnault : la constance de la capacité à pression constante de l'air, de l'hydrogène, la variabilité de cette même capacité, quant à l'acide carbonique.

M. Joule, en effet, a reconnu que, pour une même chute de 5 à 1 atmosphère, par exemple, le refroidissement de l'acide carbonique est d'autant plus petit que la température initiale (à 5 atmosphères) est plus élevée. Pour l'air et l'hydrogène, l'influence de la température est au contraire fort petite. Les expériences de M. Joule démontrent donc directement un fait théoriquement évident, à savoir, que la grandeur du travail interne est une fonction du volume spécifique ou de la distance absolue des molécules. Lorsque, par l'échauffement du gaz sous une même pression, nous augmentons la distance des molécules, le travail pour un même changement de volume devient moindre.

Dans notre équation

$$Q = K(t_1 - t_0) + A(H + F),$$

qui exprime la quantité de chaleur nécessaire pour porter de t_0 à t_1 l'unité de poids du corps, le terme H, pour un même corps, est donc une fonction de la température; pour une même variation $t_0 \equiv t_1$, la valeur de H est d'autant plus faible que t_0 est plus grand. A une température suffisamment élevée, on aurait pour tous les gaz $H = 0$; et, à une même température, ce terme est naturellement d'autant plus faible que le gaz est plus loin de son point de saturation, que ses molécules sont plus écartées entre elles; mais la capacité à pression constante c_p a pour valeur

$$Q : (t_1 - t_0) \quad \text{ou} \quad c_p = K + \frac{AH}{t_1 - t_0} + \frac{AF}{t_1 - t_0}.$$

Ce terme devient donc d'autant plus constant que H est plus petit; et, puisque le refroidissement d'un gaz, pour un même changement de volume, nous sert maintenant de mesure quant à H, il s'ensuit que c'est pour les gaz qui se refroidissent le plus par la détente sans travail externe que c_p devient néces-

sairement le plus variable. Les expériences de M. Regnault nous ont appris en effet que, tandis que c_p est presque constant pour l'air, pour l'hydrogène, cette capacité est, au contraire, fortement variable pour l'acide carbonique; elle est ici fonction et des pressions et des températures.

D'après tout ce qui précède, le seul moyen que nous ayons d'évaluer la grandeur de H dans les gaz, c'est de déterminer K à l'aide de la loi de Dulong, et puis de poser

$$H = E(c_p - K - AF).$$

Bien que la valeur de F varie aussi dans la plupart des cas avec la température, nous pouvons pourtant la déterminer au moins approximativement. La méthode de M. Joule devient donc un moyen de contrôle précieux de vérification de l'équation précédente, et nous allons voir combien il serait urgent d'étendre ce genre d'expériences à certains gaz spéciaux.

La loi corrigée de Wœstyn nous permet de déterminer la capacité absolue moyenne K_m d'une combinaison quelconque, étant connu le poids moléculaire, et le nombre d'atomes qui répond à la molécule composée, ou, réciproquement, de déterminer ce nombre, étant connu K_m. Il y a pourtant certains cas où cette loi semble complétement en défaut : ils méritent au plus haut point notre attention. Le petit tableau suivant fera comprendre à première vue l'espèce d'anomalie que je signale. Je n'ai à donner aucun éclaircissement sur les nombres des colonnes a, N, c_p. Les valeurs de K_m ont été calculées à l'aide de l'équation

$$K_m = \frac{15N}{a},$$

en adoptant pour N les nombres généralement admis en Chimie pour les combinaisons indiquées.

	N	a_m	c_p	K	AF	AH
Oxyde de carbone	2	75 + 100	0,245	0,17143	0,07208	0,00149
Acide carbonique	3	75 + 200	0,2169	0,16364	0,04562	0,007645
Oxyde nitreux	3	2. 87, 5 + 100	0,2262	0,16364	0,046	0,01655
» nitrique	4	2. 87, 5 + 200	0,2317	0,16	0,06878	0,02927
Acide sulfureux	3	201,16 + 200	0,1544	0,11217	0,03284	0,0094
» chlorhydrique	4	2.221,33 + 2.6,25	0,1852	0,13182	0,05526	0,001875
» sulfhydrique	3	201,16 + 2.6,25	0,2342	0,21062	0,05841	0,02582
Chlore	2	2.221,33	0,121	0,06777	»	»
Ammoniaque	8	2. 87, 5 + 6.6,25	0,5084	0,5647	»	»
Hydrogène protocarboné	10	2. 75 + 8.6,25	0,5929	0,75	»	»
» bicarboné	12	4. 75 + 8.6,25	0,404	0,5145	»	»

La colonne AF seule demande quelques explications. Le coefficient de dilatation des gaz autres que l'air, l'oxygène, l'azote et l'hydrogène est fort loin d'être constant et varie notablement avec les pressions. Il est donc, d'après cela, impossible pour le moment de déterminer exactement AF. Toutefois ici une approximation suffit : j'ai admis $V = V_0 \frac{T}{T_0}$ pour la variation du volume des gaz en fonction de la température absolue T. J'ai posé, en un mot,

$$AF = \frac{P_0 (T_1 - T_0)}{\Delta E T_0} = \frac{P_0}{\Delta 425.272,85},$$

en faisant $T_1 - T_0 = 1^\circ$, et en écrivant pour Δ les densités généralement admises pour les divers gaz, à $T_0 = 272,85$ (ou zéro), et $0^m,76$ ou $P_0 = 1^{atm}$. Les valeurs de AH ont été tirées de l'équation

$$c_p - K - AF = AH.$$

Les gaz de 1 à 7 inclusivement ne présentent absolument rien d'anomal, sous aucun rapport; ils fournissent une très-belle confirmation des lois de Dulong et Petit et de Wœstyn rectifiées; la valeur de AH ne dépasse jamais des limites acceptables : nous trouverons ces limites vérifiées, par exemple, quant à la vapeur d'eau. Les gaz hydrogène proto et bicarbonés et l'ammoniaque donnent, au contraire, des résultats tout au moins bizarres, sinon en contradiction avec tout ce qui a été exposé précédemment. On a en effet, pour ces trois gaz,

$$c_p < K.$$

Or, d'après la construction même de l'équation,

$$Q = K \delta t + AH + AF,$$

d'où nous tirons

$$K = Q : \delta t - A(H + F) : \delta t = c_p - AH - AF;$$

il semble que c_p doive nécessairement être toujours plus grand que K, puisque AF tout au moins ne peut jamais être nul ou négatif.

L'espèce d'anomalie que je signale ici, et que, dans le paragraphe suivant, nous retrouverons, pour certaines vapeurs, peut s'expliquer de diverses façons.

1° Pour un grand nombre de cas, on est certainement en droit de dire que l'anomalie n'est qu'apparente et dérive des nombres fautifs introduits dans l'équation. C'est ce qui peut avoir lieu, par exemple, pour les gaz très-difficiles à obtenir purs et identiques à eux-mêmes, ou facilement altérables, ou enfin encore insuffisamment étudiés quant à leur composition chimique, quant au nombre d'atomes que représente l'équivalent chimique. Cette interprétation s'applique bien probablement aux cas de l'hydrogène bicarboné ou protocarboné : il suffit, pour en demeurer convaincu, de tenir compte des réflexions auxquelles a été conduit M. Regnault lui-même dans l'étude qu'il a faite de ces deux gaz.

2° Les considérations précédentes ne s'appliquent pas, il est vrai, à un gaz aussi stable et aussi facile à obtenir pur que l'est l'ammoniaque; mais remarquons que les chimistes ont été longtemps en discussion sur la vraie composition de ce corps; les uns admettaient qu'il est formé de 1 volume d'azote et de 2 d'hydrogène; les autres admettaient 3 volumes de ce dernier. Si la première composition était la vraie, notre anomalie disparaîtrait, car on aurait

$$K = \frac{6.15}{200} = 0,45,$$

valeur beaucoup plus faible que 0,5084 trouvée par M. Regnault pour c_p. C'est, je crois, la composition de 1 volume d'azote et de 3 d'hydrogène contractés en 2, qui est généralement admise aujourd'hui. Si elle est la véritable, il faut expliquer autrement le fait $K > c_p$ qui en est la conséquence. Tout en admettant que $(2Az + 6H)$ est la composition réelle de l'ammoniaque, Berzélius s'exprimait à cet égard avec réserve; je ne sais si, depuis l'époque du grand chimiste suédois, on a exécuté des analyses qui mettent la question hors de doute.

3° Il n'est nullement impossible que la chaleur potentielle AH, que nous avons considérée en quelque sorte *a priori* comme étant toujours positive, soit dans certains cas négative, et que par conséquent la somme totale de travail interne, qui a lieu pendant la dilatation de certains gaz, donne de la chaleur au lieu d'en coûter. Notre anomalie disparaîtrait ainsi complétement, puisqu'on pourrait avoir alors

$$+AF < -AH$$

et par suite

$$K > (c_p + AH - AF), \quad \text{d'où} \quad K > c_p.$$

De tels gaz évidemment s'échaufferaient, au lieu de se refroidir, par la détente brusque sans travail externe. On voit ici combien seraient utiles des expériences faites sur une grande échelle, comme celles qu'a exécutées M. Joule, sur l'air, l'hydrogène, l'acide carbonique, comme celles que j'ai exécutées sur la vapeur d'eau. Ces expériences ne présenteraient nulle difficulté insurmontable; elles ne seraient que *dispendieuses*, car la condition *sine qua non*, c'est d'opérer sur de très-grandes masses de gaz, si l'on veut arriver à des résultats nets et dégagés de toute perturbation accessoire.

J'ai fait quelques tentatives dans ce sens, non il est vrai sur de l'hydrogène bicarboné pur, mais sur le gaz d'éclairage à la houille, qui constitue un mélange fort complexe; bien que j'aie constaté un léger échauffement dans le gaz par une chute brusque de 5 à 1 atmosphère, je ne me permettrai pas de conclure quelque chose de positif de cette expérience, précisément parce que j'ai dû me borner à opérer *en petit* et que je ne suis pas sûr d'avoir pu me mettre à l'abri de toutes les chances d'erreur, dans des observations thermométriques aussi délicates.

Pour expliquer l'anomalie $K > c_p$ que présentent quelques gaz ou vapeurs, j'avais dans le temps émis l'hypothèse que les combinaisons chimiques peuvent se faire de deux manières différentes : dans l'une, à beaucoup près la plus générale, les atomes combinés se comporteraient, au point de vue thermique, comme s'ils n'étaient que mêlés; dans l'autre, tout exceptionnelle, quelques-uns des atomes, semblables ou dissemblables, d'un composé, seraient unis d'une façon beaucoup plus intime et de façon à simuler alors des unités indivises. Le gaz hydrogène protocarboné peut être considéré comme formé de 1 volume de vapeur de carbone ($a_c = 75$) et de 4 volumes d'hydrogène condensés en 2 ($a_h = 4.6,25$) ou, si l'on veut, de 2 volumes de carbone ($a_c = 2.75$) et 8 volumes d'hydrogène

$$(8.6,25 = a_h)$$

réduits en 4. Si l'on admet que les 8 atomes d'hydrogène se sont, par la contraction, combinés intimement de façon à n'en simuler que 4, on a

$$N = 2 + 4 = 6, \quad \text{d'où} \quad K = \frac{6.15}{200} = 0,45,$$

et l'anomalie $K > c_p$ disparaît.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer combien cette hypothèse, si elle était l'expression de la vérité, diminuerait la solidité des conséquences remarquables auxquelles autrement conduisent les lois rectifiées de Dulong et Petit et de Wœstyn. Je n'ai pas non plus à faire remarquer qu'elle introduirait désormais l'arbitraire le plus complet dans le choix des valeurs que nous assignerions à N dans l'équation

$$K = \frac{N\,15}{a_m}.$$

On ne serait, en effet, pas du tout en droit de considérer le phénomène de la contraction comme cause et comme mesure de l'anomalie $K > c_p$; nous verrons que l'anomalie n'a nullement lieu pour bien des vapeurs, à commencer par celle de l'eau, où cependant les volumes se réduisent considérablement par la combinaison chimique.

Si je parle de cette hypothèse, ce n'est que pour mémoire et pour ne rien omettre de ce qui peut jeter de la lumière sur l'étude d'une des questions les plus intéressantes de la Physique moléculaire. Je n'y ai eu recours autrefois qu'*à toute extrémité* et, je ne crains pas de le dire, par suite de la confiance trop grande que j'avais en certaines données, admises soit en Chimie, soit en Physique, sans une vérification expérimentale suffisante. Mon opinion bien arrêtée aujourd'hui, et je pense qu'aucun de mes lecteurs ne la prendra en mal, c'est que l'anomalie $K > c_p$ n'est jamais qu'apparente et qu'elle dérive toujours de ce que nous ne connaissons pas les vraies valeurs des divers termes employés dans les équations

$$K = \frac{15N}{a_m} \quad \text{et} \quad K = c_p - AH - AF.$$

Je pense, en un mot, que la première et la seconde expli-

cation suffisent pour rendre compte de l'apparence $K > c_p$, et que tout au plus sera-t-on dans le cas de recourir à la troisième (ou au renversement du signe de AH). En ce sens, cette discussion montre simplement combien il nous reste encore de valeurs numériques à vérifier, malgré les immenses progrès qu'a réalisés la science expérimentale.

§ II.

Travail interne et capacité absolue des vapeurs saturées.

Les vapeurs étant simplement des gaz plus rapprochés de leur point de liquéfaction, plus condensés que les gaz appelés *permanents*, elles ne doivent différer de ces derniers que par des caractères plus accentués, plus faciles à constater expérimentalement : c'est en effet ce qui se vérifie en tous points. Si je sépare leur examen de celui des gaz, c'est parce que cette étude peut se faire, expérimentalement et théoriquement, sous une face nouvelle, beaucoup plus étendue, beaucoup plus frappante. Considérons en effet de près, comme nous l'avons déjà fait dans le volume précédent, la formation d'une vapeur quelconque.

Concevons un cylindre vertical indéfiniment haut, fermé par le bas, d'une section $S = 1^{mc}$ (par exemple); dans ce cylyndre, au fond duquel nous supposerons $M = 1^{kg}$ d'un liquide quelconque à zéro, se meut sans frottement un piston dont le poids est P. Nous faisons abstraction complète du poids de l'atmosphère ou, pour mieux dire, nous admettons que ce poids soit nul. Le volume spécifique du liquide à zéro est w_i et au début le piston repose sur le liquide dont la pression (externe) est P_0 kilogramme, puisque $S = 1^{mc}$.

Si, dans cet état de choses, nous fournissons de la chaleur

au liquide par le bas du cylindre, dont nous supposerons les parois latérales absolument imperméables au calorique, le volume du liquide croîtra, mais peu toutefois, en général ; le piston sera soulevé un tant soit peu. La tension du liquide, sa tendance à se vaporiser croîtront à mesure que la température s'élèvera, et il arrivera un moment où cette tension fera précisément équilibre à la charge P_0 : désignons par w_0 et t_0 le volume spécifique et la température qui répond à ce point. Si nous continuons à fournir de la chaleur, le liquide saturé bouillira désormais sans changer de température, il se convertira en vapeur saturée. Lorsque tout sera évaporé, le volume de cette vapeur sera devenu V_0, et puisque nous avons posé $M = 1^{kg}$, V_0 constituera le volume spécifique à t_0 et à P_0. Le travail externe exécuté par le piston sera $P_0(V_0 - w_i)$ à partir de zéro ou $P_0(V_0 - w_0) = P_0 u_0$ à partir du point d'ébullition.

Analysons de près cet ensemble de phénomènes au point de vue de la dépense et de l'emploi de la chaleur. La quantité de chaleur qu'il faut pour porter le liquide de zéro à t_0 est, en toute hypothèse,

$$q_0 = Kt_0 + Ah_0 + AP_0(w_0 - w_i),$$

h_0 désignant le travail interne qui s'effectue dans le liquide de zéro à t_0. Une fois le liquide arrivé à t_0, toute la chaleur dépensée est employée en travail interne et externe. Le travail externe étant $P_0 u_0$, et la chaleur ainsi consommée par l'acte d'évaporation étant désignée par r_0, on a

$$r_0 = AP_0 u_0 + \rho_0$$

et, par suite,

$$\rho_0 = r_0 - AP_0 u_0$$

pour la valeur, en général très-grande, de la chaleur employée en travail interne pendant le passage de w_0 à V_0.

La dépense totale de chaleur sera donc

$$q_0 + r_0 = \lambda_0 = Kt_0 + Ah_0 + AP_0(w_0 - w_i) + \rho_0 + (APu_0),$$

ou bien

$$\lambda_0 = Kt_0 + AP_0(V_0 - w_0) + Ah_0 + \rho_0.$$

Reprenons identiquement notre expérience, mais après avoir porté la charge du piston de P_0 à $P_1 > P_0$.

Dans ces nouvelles conditions de pression, le volume initial du liquide à zéro sera w'_i; on aura donc, pour nos diverses quantités de chaleur,

$$q_1 = Kt_1 + Ah'_1 + AP_1(w_1 - w'_i),$$
$$r_1 = AP_1(V_1 - w'_i) + \rho_1 = AP_1u_1 + \rho_1,$$
$$\rho_1 = r_1 - AP_1u_1,$$
$$q_1 + r_1 = \lambda_1 = Kt_1 + Ah_1 + AP_1(V_1 - w_1) + \rho_1.$$

En retranchant λ_0 de λ_1, on a donc

$$\lambda_1 - \lambda_0 = K(t_1 - t_0) + Ah'_1 - Ah_0$$
$$+ AP_1(V_1 - w'_i) - AP_0(V_0 - w_i) + \rho_1 - \rho_0.$$

Les valeurs relatives de $t_1 \equiv t_0$, $w_i \equiv w'_i$, $w_0 \equiv w_1, \ldots$ diffèrent en général et notablement d'un liquide à un autre; mais on a toujours

$$w_1 > w_0, \quad V_1 < V_0.$$

De plus, dans les limites de pression où se font nos expériences, la différence entre w_i et w'_i, c'est-à-dire entre les volumes du liquide à zéro sous P_0 et sous P_1, est tellement petite, que nous pouvons les négliger. Il en résulte $h'_1 = h_1$. Il est clair que, puisque $w_1 > w_0$, on a aussi $h_1 > h_0$. Quant au travail interne ρ, il est tout aussi clair qu'il diminue ou, plus correctement, qu'il varie pour deux raisons : 1° parce que

V_1 est plus petit que V_0 et que, par suite, les molécules s'écartent moins pendant l'évaporation à t_1 que pendant celle à t_0; 2° parce que w_1 est plus grand que w_0, et que le travail interne avant l'évaporation est plus grand pour le passage $w_i \equiv w_1$ que pour le passage $w_i \equiv w_0$.

Notre différence $\lambda_1 - \lambda_0$ peut donc s'écrire

$$\lambda_1 - \lambda_0 = K(t_1 - t_0) + (Ah_1 + \rho_1) - (Ah_0 + \rho_0) \\ + AP_1(V_1 - w_i) - AP_0(V_0 - w_i);$$

et comme, dans les limites habituelles de température où se font nos expériences, la différence $w_1 - w_0$ est très-petite par rapport à $V_0 - V_1$, on peut poser, sans erreur appréciable,

$$(V_1 - w_i) = u_1 \quad \text{et} \quad (V_0 - w_i) = u_0;$$

et l'on a encore, plus simplement,

$$\lambda_0 - \lambda_1 = K(t_1 - t_0) + A(P_1 u_1 - P_0 u_0) \\ + (Ah_1 + \rho_1) - (Ah_0 + \rho_0).$$

Mais, puisque le travail interne $E(Ah_1 + \rho_1)$ et celui $E(Ah_0 + \rho_0)$ sont comptés à partir de la même limite zéro, leur différence traduite en chaleur, ou

$$(Ah_1 + \rho_1) - (Ah_0 + \rho_0) = \delta AH,$$

n'exprime pas autre chose que ce que le travail interne de w_i à V_0 coûte de plus que le travail interne du même volume w_1 à V_1. Cette différence exprime donc, en réalité, ce que coûte le travail interne qui a lieu pour l'accroissement de V_1 à V_0. Elle exprime par conséquent ce qui se consommera de chaleur *dans la vapeur*, lorsque cette vapeur passera du volume V_1 au volume $V_s > V_0$, sans donner de travail externe.

Une application à un cas spécial va faire ressortir clairement tout ce qui précède. Prenons pour exemple la vapeur d'eau.

Pour évaporer 1 kilogramme d'eau, sous la pression constante 8763 kilogrammes ou $0^{atm},84805$, en portant le liquide de zéro à $95^{\circ},45$ ou au point d'ébullition qui répond à $P_0 = 8763$, il faut dépenser

$$\lambda_0 = 606,5 + 0,305 . 95,45 = 635^{cal},61.$$

Le lecteur verra plus loin pourquoi j'ai choisi précisément la pression 8763 kilogrammes.

Le même poids d'eau, à partir de zéro, coûterait, pour être réduit en vapeur à 200 degrés et à $15^{atm},38$ ou $158923^{kg} = P_1$,

$$\lambda_1 = 606,5 + 0,305 . 200 = 667^{cal},5.$$

Décomposons ces sommes λ_0 et λ_1 comme nous l'avons fait ci-dessus.

La capacité calorifique absolue de la combinaison OH (glace, eau, vapeur) a pour expression (loi de Wœstyn corrigée),

$$K = \frac{15(1+2)}{112,5} = 0,4.$$

Les valeurs de q et de AP_u sont

A $95^{\circ},45$	$q_0 = 95^{Cal},89$,	$AP_0 u_0 = 39^{Cal},802$.
A 200	$q_1 = 203,2$,	$AP_1 u_1 = 47,133$.

Les valeurs de Ah deviennent ainsi

$$Ah_0 = 95,89 - 0,4 . 95,45 = 57^{Cal},71,$$
$$Ah_1 = 203,2 - 0,4 . 200 = 123,2.$$

C'est la chaleur que coûte le travail interne lorsque sous

les pressions P_0 et P_1 on porte 1 kilogramme d'eau de zéro à 95°,45 et de zéro à 200 degrés, ou qu'on la fait passer du volume w_i à w_0 et à w_1.

La valeur de r ou de la chaleur dite *d'évaporation* étant

$$r_0 = 635,61 - 95,89 = 539,72^{\text{Cal}},$$
$$r_1 = 667,5 - 203,2 = 464,3,$$

celle de ρ devient

$$\rho_0 = 539,72 - 39,802 = 499,92^{\text{Cal}},$$
$$\rho_1 = 464,3 - 47,133 = 417,17.$$

C'est la chaleur que coûte le travail interne, lorsque le liquide passe du volume w_0 au volume V_0 et du volume w_1 au volume V_1.

En écrivant ces diverses valeurs dans notre équation générale

$$\lambda = Kt + (Ah + \rho) + APu,$$

il vient

$$635^{\text{cal}},61 = 0,4.95,45 + (57,71 + 499,92) + 39,8,$$
$$667^{\text{cal}},5 = 0,4.200 + (123,2 + 417,17) + 47,13;$$

d'où

$$635,61 - 0,4.95,45 - 39,80 = (57,71 + 499,92)$$
$$= 557^{\text{cal}},63 = AH_0,$$
$$667,5 - 0,4.200 - 47,13 = (123,2 + 417,17)$$
$$= 540^{\text{cal}},37 = AH_1.$$

Ainsi qu'on devait d'ailleurs s'y attendre, le travail interne est donc notablement plus grand, lorsqu'on évapore l'eau (prise à zéro), sous la pression 8763 kilogrammes, que quand on l'évapore sous 158923 kilogrammes. La raison en est que,

dans un cas, le corps passe du volume $w_i = 0^{mc},001$ au volume

$$V_0 = \frac{(APu)_0}{AP_0} + 0,001 = 1^{mc},9257 + 0,001,$$

tandis que dans l'autre cas le volume ne s'accroît que de 0,001 à

$$V_1 = \frac{(APu)_1}{AP_1} + 0,001 = 0,1257 + 0,001.$$

La différence

$$\begin{aligned}\delta AH &= (Ah_1 + \rho_1) - (Ah_0 + \rho_0)\\ &= 540,37 - 557,63 = -17^{cal},26\end{aligned}$$

est donc ce que devra coûter le travail interne, si nous faisons passer la vapeur du volume $0^{mc},1267$ au volume $1^{mc},9267$ sans lui faire rendre de travail externe. Ainsi que je l'ai démontré (Livre III, Chap. III), c'est ce qui aura lieu si nous laissons la vapeur à $15^{atm},38$ se précipiter dans un espace où elle sera tenue à la pression constante :

$$15^{atm},38\,\frac{0,1267 - 0,001}{1,9267 - 0,001},$$

c'est-à-dire à la pression atmosphérique. Si tout l'ensemble de notre analyse est correct, le travail interne dépensé devra donner lieu à une chute de température

$$K(t_1 - \theta) = K\delta\theta = 17^{cal},26$$

ou de

$$\delta\theta = \frac{17,26}{0,4} = 43^{\circ},15.$$

J'ai trouvé expérimentalement 41 degrés. Il est, je pense, impossible de désirer une confirmation plus complète de tout l'ensemble des propositions nombreuses et de la méthode

d'analyse sur lesquelles reposent nos calculs. Le résultat obtenu vérifie en effet la validité de l'équation tout entière

$$\lambda = Kt + AH + APu,$$

autrement dit : 1° la constance en général et l'exactitude du terme K ; 2° l'exactitude de la loi corrigée de Wœstyn, à l'aide de laquelle nous déterminons ce terme ; 3° le caractère rationnel de la somme $(Ah + \rho) = AH$; 4° enfin, et par contre-coup, l'exactitude de la loi

$$PV = P_0V_0 = \omega_0 = \text{const.},$$

que j'ai démontrée ailleurs déjà sous toutes ses faces.

Le lecteur certainement sera frappé de l'importance qu'aurait, dans l'étude d'autres vapeurs, l'espèce d'expériences que j'ai exécutées sur la vapeur d'eau. La chute de température rigoureusement déterminée pour une chute quelconque de pression

$$P_0 \equiv P_1 < P_0$$

nous permet de déterminer K par une voie nouvelle ; et si la valeur obtenue concorde avec celle que donne l'équation

$$K = \frac{15N}{a},$$

nous sommes sûr, par contre-coup, de l'exactitude des termes AH et AF, concernant le travail interne et externe pendant l'évaporation.

Malheureusement les expériences dont je parle présentent, dans certains cas, des difficultés peut-être insurmontables et même des dangers réels. Il nous restera donc longtemps encore des lacunes considérables à combler avant que nous puissions continuer, sous forme suffisamment générale, l'étude des forces moléculaires dans les principaux corps composés

que nous fournit la Chimie. D'autres considérations d'ailleurs viennent augmenter encore ces lacunes. En raison de l'incertitude où nous sommes par rapport aux valeurs de c_p quant aux liquides pour lesquels M. Regnault a déterminé λ, les valeurs déduites pour APu sont fort douteuses elles-mêmes, lorsque P ou plutôt t dépasse notablement les limites dans lesquelles ont été déterminées les valeurs de c_p [1]. Notre équation

$$\lambda = Kt + AH + APu,$$

construite avec les éléments dont nous disposons, ne serait, par suite, correcte que quant à λ et K; APu étant incertain, les valeurs de u le seraient aussi, et, par contre-coup, celles de δAH ne mériteraient aucune confiance.

Il me semble inutile, d'après ce qui précède, de donner, ne fût-ce qu'à titre d'exemples de calcul, des applications de l'équation ci-dessus à tout autre corps que l'eau. Il était intéressant, au contraire, d'étendre à un certain nombre de vapeurs le mode de détermination de K, qui s'applique à tous les corps, et que nous avons employé déjà comme cas particulier pour les gaz. Le tableau suivant donne les valeurs de K, relatives aux vapeurs dont M. Regnault a déterminé c_p. La détermination de AF, c'est-à-dire celle de la chaleur que coûte la dilatation sous pression constante pour un accroissement de 1 degré, cette détermination, dis-je, est, pour le cas de ces diverses vapeurs, assez difficile à établir avec quelque approximation. J'ai, par cette raison, laissé réunie la chaleur que coûte F à celle que coûte le travail interne répondant aussi à 1 degré.

---

[1] *Voir* Livre III, Chap. III, la discussion relative à cette question.

Vapeurs de	N	a_m	c_p	K	A(F+H)
Sulfure de carbone.....	3	75 + 2.201,16	0,15696	0,09428	+ 0,06268
Chloride silicique.....	7	277,31 + 6.221,3	0,1322	0,0654	+ 0,0668
» phosphoreux.....	7	392,31 + 6.221,3	0,1347	0,06104	+ 0,07367
» arsénieux.....	7	940,1 + 6.221,3	0,1122	0,0463	+ 0,0659
Chlorure titanique.....	5	303,66 + 4.221,3	0,129	0,0631	+ 0,0659
» stannique.....	5	735,29 + 4.221,3	0,0939	0,0464	+ 0,0475
Éther sulfurique.....	15	4.75 + 10.6,25 + 100	0,4797	0,4865	— 0,0068
» acétique.....	27	8.75 + 16.6,25 + 4.100	0,4008	0,3682	+ 0,0326
» chlorhydrique.....	16	4.75 + 10.6,25 + 2.221,3	0,2738	0,298	— 0,0242
» bromhydrique.....	16	4.75 + 10.6,25 + 2.489,2	0,1896	0,1789	+ 0,0107
» sulfhydrique.....	15	4.75 + 10.6,25 + 1.201,16	0,4008	0,399	+ 0,0018
» cyanhydrique.....	18	6.75 + 10.6,25 + 2. 87,5	0,42616	0,3927	+ 0,03346
Alcool.....	18	4.75 + 6.6,25 + 2.100	0,4534	0,4696	— 0,0162
Benzine.....	24	12.75 + 12.6,25	0,3754	0,3692	+ 0,062
Essence de térébenthine.....	52	20.75 + 32.6,25	0,5061	0,4588	+ 0,0473
Chloroforme.....	10	2.75 + 2.6,25 + 6.221,3	0,1567	0,1006	+ 0,0561
Acétone.....	10	3.75 + 6.6,25 + 100	0,4125	0,4138	— 0,0013
Esprit-de-bois.....	12	2.75 + 8.6,25 + 2.100	0,458	0,45	+ 0,008
Liqueur des Hollandais.....	14	4.75 + 8.6,25 + 2.221,3	0,2293	0,2649	— 0,0356

La colonne A (F + H) ne présente de valeurs négatives que pour cinq vapeurs : éthers sulfurique et chlorhydrique, acétone, alcool, liqueur des Hollandais. Pour deux autres, celles de l'esprit-de-bois et de l'éther sulfhydrique, il est visible que la soustraction de AF ou

$$c_p - \mathrm{AF} = \mathrm{K} + \mathrm{AH}$$

donnerait aussi $\mathrm{K} > (c_p - \mathrm{AF})$. Sept des vapeurs de notre tableau *semblent* donc présenter l'espèce d'anomalie que j'ai longuement discutée déjà quant à trois gaz. Je dis *semblent*. Si l'anomalie existe réellement, je ne crois pas qu'elle soit due à ce que AH est négatif. En ce qui concerne, par exemple, la vapeur d'éther sulfurique, j'avais cru dans le temps, d'après quelques expériences insuffisantes, qu'elle s'échauffe légèrement par la détente brusque de 5 à 1 atmosphère. En répétant depuis avec soin ces expériences, j'ai été amené à douter des résultats premiers, et j'ai trouvé au contraire un léger refroidissement. Je crois que la véritable interprétation à donner de l'anomalie, c'est qu'ici précisément il s'agit de corps très-difficiles à préparer purs et doués d'une mobilité excessive de composition, et qu'ainsi nous ne connaissons nullement les vraies valeurs de K, de N et de a répondant aux corps dont M. Regnault a déterminé la capacité c_p. Le lecteur se rappelle sans doute les difficultés et la variabilité de résultats que le grand physicien a trouvées dans l'étude de l'éther, de l'alcool, etc., et les réflexions si judicieuses qu'il présente à ce sujet. J'aurai bientôt à développer encore ces réflexions, en discutant mes propres expériences.

Je crois, en un mot, que chacune des colonnes a, N, c_p et K se rapporte à des corps différents, et qu'ainsi il se peut fort bien que l'anomalie

$$\mathrm{K} > c_p$$

ne soit absolument qu'une apparence. Les vapeurs des combinaisons bien définies et stables qui commencent le tableau, loin de présenter de singularité, nous montrent combien la somme (H + F) est en général considérable et combien même, pour les corps gazeux, la capacité absolue K diffère de la capacité dite *à pression constante*. Nous verrons au Chapitre suivant les conséquences remarquables qui découlent de là.

§ III.

Travail interne des liquides.

Nous avons reconnu que, même parmi les *corps les plus gazeux*, c'est-à-dire les plus éloignés de leur point de liquéfaction, il en est à peine un, l'hydrogène, dans lequel le travail interne répondant à un changement de volume puisse être considéré comme nul; nous avons reconnu que, dans certains gaz et surtout dans certaines vapeurs, la valeur de AH est très-notable. Nous pouvons donc nous attendre à ce que, dans les liquides en général, le travail interne ait une valeur encore plus grande. Indépendamment de toute explication précise sur l'origine du travail interne, il est manifeste, en effet, que sa valeur pour une même variation de volume doit dépendre de la position relative des parties constituantes des corps; qu'elle doit être d'autant plus élevée que ses parties sont plus rapprochées. C'est aussi en thèse générale ce qui se vérifie de point en point. Et lorsqu'on part des idées assez inexactes qu'on se fait ordinairement de ce qui constitue l'état gazeux, l'état liquide et l'état solide, on a même lieu d'être frappé de la valeur considérable que prend AH dans certains liquides.

Nous avons eu occasion de nous servir déjà, dans nos cal-

culs, de la valeur de K pour l'eau. Elle est

$$K = \frac{15(1+2)}{112,5} = 0,4,$$

c'est-à-dire qu'elle ne s'élève qu'aux $\frac{4}{10}$ de ce qu'on appelle en général la capacité calorifique de l'eau et de ce qui sert d'unité à la mesure des capacités de tous les corps. Comme ici nous pouvons complétement négliger le travail externe AF, qui s'effectue quand l'eau s'échauffe de 1 degré sous la pression P_0, il s'ensuit qu'on a

$$c_p - 0,4 = AH$$

et, par suite,

$$\begin{aligned} AH &= 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2 - 0,4 \\ &= 0,6 + 0,00004t + 0,0000009t^2, \end{aligned}$$

ou au *minimum*

$$AH = 0,6,$$

c'est-à-dire que, pour un degré d'accroissement au-dessus de zéro, la quantité de chaleur dépensée en travail interne s'élève à $\frac{6}{10}$ de la quantité totale fournie au liquide.

Parmi les divers liquides, l'eau n'est pas même celui où le travail AH est le plus considérable. C'est ce que montre le tableau suivant, où j'ai porté les valeurs de c_v, trouvées par M. Regnault quant à divers liquides.

	c_v	K	AH
Éther sulfurique	0,529	0,48648	0,04252
Alcool	0,54754	0,46956	0,07798
Chloroforme	0,2324	0,10037	0,13203
Éther chlorhydrique	0,4276	0,29808	0,12952
» iodhydrique	0,16164	0,123	0,03864
» sulfhydrique	0,4785	0,3992	0,0793
» cyanhydrique	0,5086	0,3927	0,1159

		c_v	K	AH
Sulfure de carbone		0,2352	0,0941	0,1411
Bichlorure de carbone		0,19798	0,08695	0,11103
Eau	glace	0,504	0,4	0,104
	liquide	1	0,4	0,6
	vapeur	0,4705	0,4	0,0705
Chloride silicique		0,19	0,064	0,126
»	phosphoreux	0,2092	0,061	0,1482
»	arsénieux	0,176	0,0463	0,1297
Chlorure titanique		0,188	0,0631	0,1249
»	stannique	0,1476	0,0462	0,1014

On voit que, dans les divers chlorures qui se trouvent au bas de la Table, le travail interne (relatif) est encore bien plus élevé que dans l'eau; mais le fait qui, au premier abord, peut le plus nous étonner, c'est que dans l'*eau solide*, dans la glace, le travail H est bien moindre que dans l'eau à l'état liquide. Examiné de près, ce fait perd beaucoup de sa singularité.

A zéro, la densité de la glace est 0,918; d'où il résulte, pour son volume spécifique,

$$w = 1 : 0,918 = 0^{mc},00108.$$

C'est, d'après mes expériences, celui de l'eau à 140 degrés; d'après ces expériences, on a à 140 degrés

$$dw = 0,0010467\,dt,$$

valeur presque dix fois plus élevée que celle qui répond à dw vers 4 degrés. D'après M. Regnault, on a à 140 degrés

$$dq = dt + 0,00004 . 140 . dt$$
$$+ 0,0000009 . 140^{0} dt = 1,02324\,dt$$

et, par suite,

$$A\,dH = (1,02324 - 0,4)\,dt = 0,6234\,dt.$$

En divisant cette valeur par celle de dw, on a

$$A\frac{dH}{dw} = \rho = 595,4;$$

vers 4 degrés, on a

$$c = 1,$$

d'où

$$AdH = (1 - 0,4)\,dt = 0,6dt \quad \text{et} \quad dw = 0,0001087dt,$$

d'où

$$\rho_1 = A\frac{dH}{dw} = 5519,$$

rapport presque dix fois plus grand que le précédent 595.

Quelle que soit la cause de l'accroissement qu'éprouve le volume de l'eau au-dessous de 4 degrés, on conçoit que, du moment que ce volume est devenu le même qu'à 140 degrés, le rapport $\frac{dH}{dw}$ pourra aussi devenir semblable, avec cette différence essentielle que, tandis que pour l'eau à l'état liquide le rapport $\frac{dH}{dw}$ n'aura la valeur 595 qu'à 140 degrés, pour la glace ce rapport pourra avoir (à peu près) une même valeur bien inférieure à 5519, entre zéro et — 20° ou plus.

L'explication précédente ne peut visiblement s'appliquer qu'aux corps, plus nombreux qu'on ne le croyait, qui, comme l'eau, ont un *maximum* de densité à une certaine température, et qui se dilatent au-dessous comme au-dessus de cette température; mais nous verrons bientôt que cette explication est en réalité fort inutile.

§ IV.

Travail interne des corps solides.

Nous savons que c'est en formant le produit du poids atomique des corps par leur capacité calorifique vulgaire (la seule alors connue), que Dulong et Petit sont arrivés à la belle loi qui porte leur nom en Physique. Nous savons aussi que, sous sa forme primitive, cette loi n'est pas rigoureuse, c'est-à-dire que les produits ainsi formés ne sont qu'approximativement semblables. Cette remarque nous conduit à des conséquences remarquables.

Sous forme complète, les produits obtenus par nos deux grands physiciens sont de la forme

$$ac = a\,[\mathrm{K} + \mathrm{A}\,(\mathrm{H} + \mathrm{F})].$$

Quand il s'agit des corps liquides et surtout des corps solides, nous pouvons, sans aucune erreur appréciable, effacer AF et écrire

$$ac = a\,(\mathrm{K} + \mathrm{AH}).$$

Dans le membre droit $a\mathrm{K}$ seul est *nécessairement* une constante. Pour que ac puisse apparaître comme à peu près constant, il faut donc que les produits $a\mathrm{AH}$ et par conséquent $a\mathrm{H}$ soient eux-mêmes à peu près invariables, ou, pour parler correctement, qu'ils ne varient qu'entre certaines limites peu écartées. Il découle de là une première conséquence frappante : c'est qu'à une même température il existe un rapport déterminé entre le poids atomique des corps et le travail interne qui s'y opère, lorsque la température s'élève de 1 degré.

Le petit tableau suivant fait ressortir, d'une manière très-nette, l'énoncé précédent. Les nombres de la colonne aAH ont été tirés de l'équation

$$a(c - \mathrm{K}) = a\left(c - \frac{15n}{a}\right) = a\mathrm{AH},$$

ou simplement

$$ac - 15 = a\mathrm{AH},$$

c'est-à-dire en retranchant le nombre constant 15 de ceux de la colonne ac_v du tableau de la page 146.

	$ac_v = 15$		$ac_v = 15$
Lithium	22,8	Palladium	24,32
Magnésium	22,49	Argent	23,52
Soufre	25,76	Cadmium	24,51
Silicium	24,12	Étain	26,40
Potassium	26,47	Iode	27,73
Manganèse	24,55	Tellure	26,37
Fer	23,60	Antimoine	25,97
Cobalt	24,48	Platine	24,97
Nickel	25,15	Or	25,27
Cuivre	22,83	Mercure	27,15
Zinc	23,55	Plomb	25,65
Arsenic	23,26	Bismuth	25,98
Sélénium	26,40		

Moyenne..... 24,93

Les écarts relatifs, par rapport à la moyenne des nombres des deux colonnes, sont naturellement plus grands quant à ac qu'à aAH. On a, par exemple, pour l'iode,

$$\frac{43,228 - 39,951}{43,228} = 0,0758 \quad \text{et} \quad \frac{28,228 - 24,951}{28,228} = 0,116.$$

Il n'en est pas moins vrai que les variations de aAH sont

encore fort petites, et que la conséquence ci-dessus est tout à fait légitime.

J'ai dit que son énoncé ne s'applique que quand on suppose tous les corps à la même température. On sait que c varie avec celle-ci d'un corps à l'autre; en raison de la constance de K, la variation dérive tout entière de celle de AH ou de H, qui est visiblement une fonction de la température absolue des corps. Or il s'en faut bien que les valeurs de c aient été établies entre les mêmes limites de température; une partie des variations des nombres de la colonne aAH peut fort bien être attribuée à cette circonstance. D'un autre côté, on sait que, pour un même corps et à une même température, la valeur de c dépend aussi de l'état d'agrégation ou, en d'autres termes, de la distance relative des atomes. La variation de c se porte encore tout entière sur aAH. Nous nous trouvons donc visiblement ici devant une loi naturelle troublée plus ou moins fortement.

Nous verrons bientôt quelle est cette loi, et quelles sont les vraies causes de ses perturbations.

CHAPITRE III.

DÉCOMPOSITION DU TRAVAIL INTERNE ET DU TRAVAIL EXTERNE EN LEURS DIVERS FACTEURS.

Dans notre équation générale

$$Q = Kt + A(H + F),$$

nous connaissons désormais la nature et la valeur à chaque cas particulier d'un des termes essentiels, à savoir de la capacité calorifique absolue K. Cherchons à nous rendre compte de même de la nature et des valeurs particulières des autres termes H et F.

Le travail F étant externe, il est toujours susceptible d'une mesure expérimentale, directe ou indirecte. Il est formé de deux facteurs dont la conception ne présente nulle difficulté à l'esprit : 1° du volume apparent qu'occupe chaque corps à une température donnée, volume susceptible d'augmentation et de diminution, et dont par conséquent les variations totales représentent un espace parcouru par un point donné ; 2° d'une pression P, allant du dehors au dedans, tendant à diminuer le volume apparent du corps, et par conséquent en antagonisme avec la puissance expansive du calorique qui tend à accroître le volume apparent V. Comme P et V sont susceptibles tous deux de varier suivant des lois quelconques, le travail F est de fait, en thèse générale, l'intégrale de la différentielle complète

$$F = \int (P dV + V dP).$$

Quelque idée que nous nous fassions de la nature des facteurs du travail interne H, il est clair que nous pourrons toujours, et en toute hypothèse, le représenter aussi par l'intégrale d'une autre différentielle complète

$$H = \int (R\,dv + v\,dR),$$

dans laquelle R représente une résistance surmontée pour un espace parcouru v. On a donc en un mot, et comme je l'ai dit,

$$dQ = K\,dt + A(R\,dv + v\,dR) + A(P\,dV + V\,dP),$$

et cette équation est vraie indépendamment de toute hypothèse sur R, v, P et V.

Je discuterai, dans un Chapitre spécial, et sous forme de digression, l'importance et l'exactitude de cette dernière assertion. Dès à présent, au contraire, je vais examiner le sens et la validité des divers termes nouveaux que renferme notre équation. Quant à la détermination numérique de ces termes dans tel ou tel cas particulier, nous ne pourrons nous en occuper que quand nous aurons examiné la loi naturelle de dépendance qui existe entre eux.

§ I.

Volume atomique et volume interatomique des corps.

Dès que la rigueur de la théorie des proportions chimiques fut mise à l'abri de toute objection par les grands expérimentateurs du commencement de ce siècle, dès que les magnifiques travaux de Berzélius, entre autres, eurent fixé les poids chimiques des éléments alors connus, les chimistes admirent en quelque sorte implicitement l'exis-

tence de l'atome matériel. La découverte de la loi de Dulong et Petit, et celle du corollaire de Wœstyn sont venues mettre pour ainsi dire hors de doute la conception de cette unité matérielle indivise. Dans toutes nos Tables, il n'est plus question seulement de poids chimiques, d'équivalents invariables, qui sont en dehors de toute conception hypothétique et qui constituent un fait pur et simple, mais bien d'atomes définis et en nombre déterminé, ce qui, quoi qu'on fasse, implique au moins *un* côté hypothétique.

Il semble que, pour tous les savants qui admettent la réalité de l'atome, si petit qu'on le suppose d'ailleurs, l'existence d'un *volume atomique, immuable* pour chaque corps, devrait être une conséquence forcée. Il n'en est pas moins vrai que l'introduction de ce volume sous forme symbolique dans les équations, et que l'emploi que j'en ai fait sous forme numérique dans les calculs, ont apparu à la plupart des physiciens comme une conception tout au moins hasardée, presque *audacieuse*. Très-peu ont osé entrer dans cette voie, et cependant, tandis que l'atome, dès qu'on vient à en discuter le nombre (relatif), la forme, les propriétés spécifiques, se présente toujours à l'esprit sous un jour douteux, arbitraire, le fait pur et simple de la constance, de la grandeur immuable de certaines portions de chaque corps, est au contraire des plus faciles à démontrer.

Dans le volume que j'ai consacré à l'étude des conséquences philosophiques de la Thermodynamique [1], j'ai indiqué les arguments qu'on a tour à tour fait valoir pour ou contre la divisibilité illimitée, pour ou contre l'immuabilité de certaines parties de la matière. Ici je ferai seulement remarquer que la

---

[1] *Analyse élémentaire de l'Univers.*

seule méthode d'investigation qui puisse nous conduire à la solution du problème est précisément celle dont on a fait le moins usage. L'existence ou la non-existence d'un atome fini et indivisible est une question de fait, qui ne peut être abordée en dehors du domaine de l'étude expérimentale des phénomènes. C'est pourtant toujours sur le terrain des conceptions idéales qu'on a transporté le débat. Au lieu de déterminer ce qui est ou ce qui n'est pas, on a prétendu imposer à *ce qui existe,* à ce qui a une réalité *dans l'espace,* les lois mathématiques qui ne peuvent convenir qu'à des parties de l'espace considéré abstractivement.

Lorsqu'on reste dans l'ordre de raisonnement à la fois expérimental et analytique auquel nous nous sommes astreint dans tout le cours de cet Ouvrage, la question qui nous occupe ici est, je le répète, l'une des plus claires qui se puissent présenter.

On exprime en général, en Physique, les variations de volume des corps en fonction de la température par une équation de la forme

$$V = V_0 (1 + \alpha t),$$

dans laquelle α est ce que l'on appelle le *coefficient de dilatation,* et V_0 le volume qui répond à $t = 0$, ou au zéro de nos thermomètres. On sait que α ne saurait être une constante, et que l'équation ci-dessus ne peut, par suite, être qu'approximativement juste. Le coefficient α diminue en général lentement, mais de plus en plus lentement, avec la température. Quant aux solides, ce coefficient est toujours une très-faible fraction de l'unité.

Parmi les divers corps solides, l'*eau congelée,* la glace, est celui qui présente le coefficient le plus fort ; il est

$$\alpha = (0{,}000053) : 3 = 0{,}0000176 \text{ (environ)}$$

entre — 7 et — 27. Il en résulte, quant à ce corps,

$$V = V_0 (1 + 0,0000176t).$$

Si, comme on l'admettait autrefois, la valeur de t, la température, pouvait baisser indéfiniment, il est clair qu'il arriverait un degré où l'on aurait

$$V = V_0 (1 - 0,0000176t) = 0.$$

Il suffirait pour cela qu'on eût

$$-0,0000176t = 1, \quad \text{d'où} \quad -t = 5660^\circ.$$

Aujourd'hui l'existence possible d'un froid illimité est réfutée radicalement; nous savons que le zéro absolu se trouve à

$$-t = 272^\circ,85$$

environ au-dessous du point de fusion de la glace. Le volume apparent *minimum* de la glace est donc *au moins*

$$V = V_0 (1 - 0,0000176 . 272,85) = 0,9567 V_0,$$

puisque α ne peut diminuer à mesure que $-t$ s'approche de $-272,85$; mais ce que nous disons de la glace s'applique *a fortiori* à tous les autres corps solides.

Voyons maintenant si ce volume *minimum*, toujours très-considérable, peut être considéré comme une fonction de la pression externe, et comme indéfiniment réductible à l'aide d'une pression externe successivement croissante. Voyons, en un mot, si la partie matérielle qui constitue les corps peut être considérée comme élastique. Désignons par x_0 le volume qu'au zéro absolu il occupe sous la pression P_0, et supposons que, sous une pression $P_1 > P_0$, ce volume devienne

$$x_1 < x_0.$$

Nous avons, par hypothèse,

$$x = x_0 \rho P,$$

et, si nous diminuons graduellement la pression P_1 jusqu'à ce qu'elle devienne P_0, et que le volume x_1 devienne x_0, il s'exécutera un travail externe qui aura pour expression

$$F = \int_{P_1}^{P_0} P dV.$$

Mais, comme nous sommes au zéro absolu, *ce travail aura lieu désormais sans abaissement possible de température et sans dépense de chaleur.*

L'hypothèse d'un atome élastique, ou, pour nous placer en dehors de toute considération sur l'existence même de l'atome, l'hypothèse de la variabilité du volume de la partie qui constitue la masse des corps, nous conduit, comme on voit, à nier soit l'existence du zéro absolu, soit la première Proposition de la Thermodynamique.

J'ai supposé le corps parvenu au zéro absolu. Ce zéro restera probablement toujours pour nous une limite hors de la portée de nos expériences, et l'on dira sans doute qu'un raisonnement qui a pour base un fait irréalisable ne peut être concluant; on dira que nous ne savons nullement *a priori* ce qui se passerait si les corps parvenaient jamais à — 272,85. En y regardant de près, on reconnaît qu'il n'est nullement nécessaire non plus de faire notre supposition. Dès qu'on admet qu'il se trouve dans un corps des parties dont le volume n'est fonction que de la pression seulement et non de la température, ce qui évidemment aurait lieu si l'atome était réductible en volume, ou simplement modifiable dans sa forme, on arrive à cette conclusion forcée, que ces parties, par leurs variations de volume, coûtent ou rendent un tra-

vail sans rendre ou coûter de la chaleur. On arrive, en un mot, à la négation de la PROPOSITION I de la Thermodynamique.

Soit dit en passant et sous forme digressive, cette considération si simple est une des réfutations les plus radicales de la doctrine qui prétend expliquer tous les phénomènes de l'univers par de simples mouvements d'une seule et unique espèce d'atomes matériels : du moment que l'atome ne peut pas renfermer en lui-même une puissance d'élasticité capable de rétablir le mouvement un instant suspendu pendant le choc contre un autre atome, il faut bien se résigner à chercher cette puissance motrice en dehors de lui (¹).

Si j'ai réussi à m'énoncer clairement, l'ensemble de la démonstration précédente, à laquelle personne ne pourra reprocher la moindre apparence de subtilité métaphysique, aura mis en évidence que tout corps est formé d'une partie immuable en volume, c'est-à-dire d'une somme de volumes très-petits ou infiniment petits, comme on voudra. Nous la désignons sous le nom de *volume atomique* et par la lettre Ψ : ce terme répond désormais à un fait positif, et son emploi est tout à fait rationnel.

Par contre-coup et indépendamment de toute hypothèse sur la forme, sur la grandeur absolue de l'atome, nous reconnaissons que chaque corps est formé d'une partie variable en volume, dont la valeur est par conséquent, pour l'unité de poids, $(V - \Psi)$, V étant le volume apparent à la pression P et à la température T. Désignons-la sous le nom de *volume interatomique* par la lettre v.

(¹) Les personnes qui s'intéressent à ce genre de questions élevées pourront voir dans mon ouvrage déjà cité (*Analyse élémentaire de l'Univers*) à quels résultats précis et irréfutables conduit l'ordre d'arguments que j'ai développés dans le texte.

La question la plus naturelle qui se présente ici immédiatement à nous est de savoir si dans l'équation

$$dQ = K dT + A(R dv + v dR + P dV + V dP),$$

rigoureuse en toute hypothèse, nous pouvons maintenant remplacer généralement v, dv, dV, par υ et $d\upsilon$. La discussion de la validité du terme R va nous montrer dans quelles limites peut avoir lieu cette substitution.

§ II.

Résistance ou pression interne des corps.

La seule expression de travail interne nous conduit à la notion de l'existence d'un effort antagoniste que surmonte la chaleur pendant que la position des parties d'un corps se modifie, à la notion d'une résistance, interne et permanente, au déplacement des parties matérielles.

Cette notion est aisément acceptée par notre esprit tant qu'il s'agit de corps dont les parties sont pour nous en apparence liées entre elles, de corps à la rupture desquels nous sommes obligés d'appliquer nous-mêmes un effort, quand il s'agit des corps solides en un mot.

La question change lorsque des corps solides nous passons aux liquides, dont les molécules semblent n'avoir aucune tendance à rester réunies; que dis-je! lorsque nous passons aux gaz, dont les molécules sont dans un état continu de répulsion (tout au moins apparente), telle que le volume de ces corps s'accroît indéfiniment lorsque nous abaissons indéfiniment la pression externe.

Comment, dira-t-on, peut-il exister dans un liquide parfaitement fluide, aussi dénué de cohésion que l'eau, une résistance à la séparation des molécules, telle qu'il s'y produise,

pour un degré d'élévation au-dessus de zéro et pour une dilatation à peine perceptible, un travail qui coûte les $\frac{6}{10}$ de la chaleur fournie au liquide?

Comment, dira-t-on surtout, peut-il exister dans une vapeur, telle que celle du bichlorure d'étain, à 1 atmosphère de pression externe, une résistance à l'écartement des parties, qui coûte plus de chaleur à surmonter que n'en coûte l'échauffement même du corps?

La répugnance qu'on peut avoir à admettre une telle résistance interne, l'étonnement qu'on peut éprouver en présence des faits irréfutables qui nous démontrent que cette résistance peut être colossale, reposent, disons-le de suite, sur une erreur radicale où nous tombons, quant aux idées que nous nous formons sur les conditions physiques qui déterminent l'état solide, liquide ou gazeux des corps.

Pour qu'un corps affecte l'état liquide, l'état gazeux, il faut et il suffit que chaque atome ou chaque groupe d'atomes (molécules), dans quelque position qu'il se trouve, soit sollicité en toutes directions par des forces égales en intensité, quelle que soit d'ailleurs en elle-même la valeur de cette intensité. Dans ces conditions en effet, chaque atome (chaque molécule) est comme libre au milieu de tous les autres, et aucun procédé mécanique direct ne peut nous donner une idée de la tendance qu'ils ont les uns vers les autres. La résistance au mouvement, qu'éprouve un solide au sein d'une masse d'eau, par exemple, dépend à peu près exclusivement de la masse totale d'eau que ce solide met en mouvement en se déplaçant ; cette résistance n'est pas plus grande à 8000 mètres de profondeur sous l'Océan qu'à la surface, c'est-à-dire sous une pression de 800 atmosphères que sous celle de 1 atmosphère; à cette pression externe, il peut s'en trouver ajoutée *une interne* de

10000, 20000, 40000 atmosphères, sans que rien ne change du tout aux choses. D'un autre côté, lorsque de la surface d'une nappe liquide nous détachons une gouttelette à l'aide d'un corps solide mouillé par le liquide, l'effort nécessaire ne peut nous donner qu'une idée fausse de la cohésion; car, en raison de la fluidité même des parties, la petite colonne que nous soulevons s'amincit très-rapidement et se rompt sous son propre poids. Quand l'attraction moléculaire, quand la pression interne représenteraient un million d'atmosphères, le résultat serait le même que si elles n'en représentaient qu'une seule.

Pour qu'un corps affecte l'état solide, il faut que les forces qui sollicitent les parties les unes vers les autres n'aient pas la même intensité réciproque en toute l'étendue de ces parties, de telle sorte que, outre la tendance à se rapprocher, ces parties aient encore une tendance à prendre une position déterminée les unes par rapport aux autres. C'est dans la cristallisation que cette tendance se manifeste sous sa forme la plus évidente ; mais, dans les solides amorphes mêmes, les qualités qu'affectent pour nous les corps ne peuvent dériver que d'un état de polarité des parties constituantes, qui leur fait prendre des directions relatives déterminées.

Les considérations si simples qui précèdent nous montrent que nous n'avons en aucune façon lieu d'être étonnés si, dans un corps qui nous semble dénué de cohésion, l'attraction moléculaire est pourtant très-considérable et donne lieu, quand le corps reçoit de la chaleur, à un travail interne et à une consommation de chaleur très-considérables aussi ; et tout l'ensemble de ce travail va nous montrer combien nous nous tromperions non-seulement quant aux liquides, mais même quant aux vapeurs, en pensant que dans ces corps la cohésion, l'attraction moléculaire, est nulle.

Si dans les corps liquides et gazeux les parties étaient toutes et en toutes directions sollicitées rigoureusement de la même manière les unes vers les autres, il est évident que le terme R constituerait une somme homogène que nous pourrions réunir telle quelle à la pression externe P, après l'avoir exprimée en unités de même espèce; il est plus évident que le volume interatomique υ deviendrait, dans ces cas, l'expression de la distance réciproque, partout la même, des atomes. Cet énoncé demeure correct, quand bien même on considère la chaleur comme un mouvement oscillatoire des parties matérielles : c'est alors la distance moyenne qu'exprime υ.

Dans la supposition précédente, on aurait donc rigoureusement

$$dQ = K dT + A[(R + P)\, d\upsilon + \upsilon\,(dR + dP)],$$

υ remplaçant ici les variables v et V. Mais il est clair que nous ne sommes pas *a priori* en droit de considérer une telle supposition comme juste, absolument parlant. Nous ne sommes pas en droit d'affirmer que la force qui réunit en combinaison chimique deux (ou plusieurs) atomes différents ait la même intensité que la force générale qui fait que ces molécules composées tendent les unes vers les autres, de façon à affecter la forme d'un corps défini. Le corollaire de Wœstyn corrigé nous apprend à la vérité que la chaleur se comporte, vis-à-vis des atomes d'une combinaison définie le plus énergiquement constituée, comme s'ils étaient indépendants les uns des autres (chimiquement); mais ce même corollaire non corrigé, et posé comme Wœstyn *avait dû* le poser, nous montre pourtant que le travail interne est autre dans un corps composé que dans un corps simple. Ainsi, pour prendre un exemple, tandis que le produit *ac* des divers corps dits *élémentaires* s'élève, comme nous avons vu, en moyenne à 39,9, celui du

nitrate potassique s'élève à

$$ac = 0,23875 \times 1266,9 = 302,49,$$

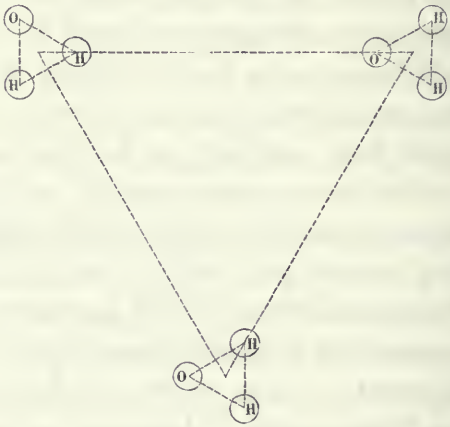
soit

$$a_m c = \frac{302,49}{9} = 30,17.$$

La différence des deux produits ne dérive que de celle du travail interne.

Le corollaire de Wœstyn, d'ailleurs, peut se concevoir très-clairement comme il suit, sans que nous admettions l'égalité de toutes les forces internes. Prenons comme exemple la vapeur d'eau. La molécule sera représentée, je suppose, par le groupe , et la vapeur d'eau, à une pression et à une température données P et T, sera représentée par une somme indéfinie de groupes [1], les lignes de jonction du triangle

Fig. 2.



figurant ici les distances (moyennes) des centres de gravité

[1] A peine ai-je besoin de dire que je ne donne cette figure que pour fixer les idées et par concision, et nullement parce que je pense qu'elle répond à la réalité.

des molécules. Supposons que, le volume restant constant, la température vienne à s'élever. Nous savons que non-seulement K, mais même c_v pour les gaz ne varient point avec le volume ou la température ou la pression. Quelle que soit donc l'énergie de la force qui forme chaque groupe partiel par rapport à celle qui agit entre les groupes, nous n'avons pas de raison pour admettre qu'il faille plus de chaleur pour modifier la température de chaque groupe partiel (molécule) que pour modifier celle de la somme des groupes qui constitue pour nous le volume de la vapeur.

La thèse change quand nous passons à la somme du travail interne. La vapeur d'eau, par exemple, étant supposée libre de se dilater à pression constante pendant que la température s'accroît, il est clair que les centres de gravité des molécules s'écarteront, et il se produira ainsi un travail interne qui coûtera une partie de la chaleur ajoutée; mais nous ne sommes plus en droit de dire *a priori* que chaque groupe partiel grandisse suivant la même loi que tout l'ensemble des groupes, ni surtout que la chaleur consommée par la variation de distance des atomes de chaque groupe soit la même que celle que coûte la variation de distance des centres de gravité.

Si j'ai réussi à m'énoncer clairement, l'analyse précédente, fort simple en elle-même, nous montre qu'en thèse générale nous ne pouvons pas considérer R comme une quantité homogène, ni, par conséquent, les variations de v comme répondant à toutes les composantes du travail interne. Mais cette analyse aussi met, on va le voir, à notre disposition un moyen puissant d'exploration, qui nous permet de rechercher peu à peu quelles sont les diverses composantes de R et de *disséquer* en quelque sorte dans leurs plus minimes détails les phénomènes internes des corps.

En thèse générale, la totalité du travail interne H peut être

représentée par une équation de la forme

$$\int R\,dv + \int R'\,dv' + \int R''\,dv'' + \ldots,$$

R, R′, R″ étant maintenant la somme des efforts partiels mêmes identiques, surmontés par les atomes, les molécules, les particules (groupe de molécules) [1], et v, v', v'' étant les sommes des espaces parcourus répondant identiquement à ces résistances. Notre terme R, tel que nous l'avons établi, a pour expression

$$R\,dv = R\,dv + R'\,dv' + R''\,dv'';$$

il est, par conséquent, hétérogène. Si nous déterminons la loi naturelle qui répondrait à R supposée rigoureusement homogène, et si nous comparons les valeurs numériques que nous donnera cette loi appliquée à tel ou tel cas particulier avec les valeurs réelles et correspondantes que nous fournira l'expérience, nous aurons donc un moyen certain de mesure quant à la grandeur de l'hétérogénéité de notre terme R.

Désignons celui-ci sous le nom de *pression interne*.

---

[1] Ces dénominations très-utiles et très-logiques ont été proposées par M. l'abbé Moigno.

CHAPITRE IV.

LOI UNIVERSELLE QUI RELIE LES TERMES Ψ, R, P, v, V ET T.

Nous venons de reconnaître la nécessité d'introduire dans notre équation générale

$$dQ = K\,dt + d\mathrm{AH} + d\mathrm{AF}$$

trois termes nouveaux des plus caractéristiques : 1° la somme totale Ψ d'espace occupé par les atomes qui forment l'unité de poids d'un corps quelconque; 2° la somme totale $v = (V - \Psi)$ d'espace non occupé par la matière; 3° enfin la somme R de résistance à l'expansion résultant de l'attraction moléculaire, quelque origine qu'on veuille d'ailleurs assigner à cette force.

Sous la forme première, l'équation

$$Q = K(t_1 - t_0) + \mathrm{AH} + \mathrm{AF}$$

est correcte en toute hypothèse, que le corps soumis à la chaleur reste ou non sous le même état, qu'il se décompose même chimiquement ou non.

Sous la forme plus complexe déjà

$$dQ = K\,dT + A(R\,dv + v\,dR + P\,dV + V\,dP),$$

elle l'est encore, puisque le sens de v et de R n'est pas fixé par rapport à V et à P, et que dès lors ces grandeurs peuvent toujours être choisies de façon à satisfaire aux conditions du problème.

Enfin, sous sa forme définie

$$dQ = K\,dT + A[(R + P)\,dv + v(dR + dP)],$$

dans laquelle la variable v a un sens tout à fait déterminé, nous pouvons encore considérer l'équation comme correcte, puisque nous pouvons prendre pour la seule variable R, dont nous disposons désormais, les valeurs convenables. Mais la question maintenant est de savoir dans quelles limites ces valeurs de R répondent à la réalité des choses.

Étant, par exemple, donné le travail interne si considérable

$$AH = 1^{cal} - 0{,}4 = 0{,}6, \quad \text{d'où} \quad H = 425 \,.\, 0{,}6 = 255^{kgm},$$

qui s'opère dans 1 kilogramme d'eau passant de 4 à 5 degrés, et étant connue la variation $(v_1 - v_0)$ du volume atomique qui répond à ce travail, la simple division $\frac{255}{v_1 - v_0} = R$ nous donne bien la résistance moyenne surmontée que représente H. Mais dans quelles limites cette valeur (ici simplement moyenne) de R représente-t-elle l'ensemble des forces moléculaires de l'eau?

C'est ce que nous serons à même de juger lorsque, partant de l'hypothèse de l'homogénéité de R, nous serons parvenus à établir la relation rationnelle qui existe entre nos diverses variables P, R, V, T et v.

§ I.

Discussion de la loi de Mariotte et de Gay-Lussac.

La relation

$$P = P_0 \frac{V_0}{V} \frac{1 + \alpha t}{1 + \alpha t_0},$$

connue sous le nom de *loi de Mariotte et de Gay-Lussac,* a été

pendant longtemps considérée en Physique comme traduisant rigoureusement le rapport qui, dans les gaz, existe entre la pression P, la température t et le volume V de ces corps.

La valeur du facteur α, appelé le *coefficient de dilatation des gaz,* avait été fixée par Gay-Lussac à 0,00375. Les expériences de M. Regnault ont montré depuis que, pour l'air, on a plus exactement 0,003665.

C'est, on se le rappelle, du rapport de α à l'unité que nous avons tiré la distance de notre zéro thermométrique au zéro absolu. Il vient, en effet,

$$\frac{1+\alpha t}{1+\alpha t_0} = \frac{\frac{1}{\alpha}+t}{\frac{1}{\alpha}+t_0} = \frac{272,85+t}{272,85+t_0} = \frac{T}{T_0},$$

d'où nous avons tiré

$$P = P_0 \frac{V_0}{V} \frac{T}{T_0}.$$

Les beaux travaux de M. Regnault ont montré que cette équation n'est pas aussi rigoureuse qu'on le pensait; que, pour certains gaz notamment, elle conduit à des résultats à peine approximatifs. D'un autre côté, M. Clausius et Rankine, presque dans leurs premiers écrits sur la Thermodynamique, ont démontré que la loi ci-dessus ne s'applique nullement, comme on le croyait aussi, aux vapeurs saturées.

On en est donc venu peu à peu à ne plus considérer la loi de Mariotte et de Gay-Lussac que comme une espèce de loi limite, vers laquelle convergent les lois particulières, et d'ailleurs jusqu'ici parfaitement indéterminées, qui conviennent à chaque gaz et à chaque vapeur.

Au point où nous sommes parvenus dans notre exposition, nous ne devons point nous contenter de notions aussi vagues.

S'il existe une loi idéale qui ne s'applique jamais rigoureusement et vers laquelle convergent cependant les expressions particulières des phénomènes, c'est qu'il existe une cause de perturbation de cette loi, et nous devons la chercher. Au cas spécial dont il s'agit, cette recherche ne présente nulle difficulté. Il est tout d'abord évident que, pour que nous puissions mettre correctement en rapport le volume qu'occupe un gaz à une température donnée avec la pression qu'il supporte, il faut qu'il n'existe dans ce gaz *aucune force non mesurable* qui, concurremment avec cette pression, tende à diminuer le volume; il faut, en un mot, que l'attraction moléculaire y soit absolument nulle. Mais supposons cette condition remplie : elle l'est du moins à très-peu près dans l'hydrogène; et voyons si même alors le gaz peut obéir à la loi de Mariotte, telle qu'on l'a écrite jusqu'ici.

Nous avons reconnu que, dans tous les corps, il existe un certain volume Ψ qui est invariable : il est clair que cette partie Ψ doit être déduite du volume V qu'occupe pour nous le gaz, si nous voulons établir la relation des pressions et du volume. L'expression correcte de la loi de Mariotte, pour un gaz où l'attraction moléculaire est nulle, est en un mot

$$P = P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right), \quad V = (V_0 - \Psi)\left(\frac{P_0}{P}\right) + \Psi,$$

et non pas

$$P = P_0 \left(\frac{V_0}{V}\right), \quad V = V_0 \left(\frac{P_0}{P}\right);$$

et il résulte de la seule inspection de cette loi corrigée que, si l'attraction moléculaire est nulle dans un gaz, nous devons trouver que P croît plus vite, à mesure que V diminue, que ne l'indique la loi de Mariotte, telle qu'elle était admise jusqu'ici.

C'est, en effet, le résultat mis à nu par les beaux travaux

de M. Regnault. On peut voir (*Mémoires de l'Académie des Sciences,* t. XXI, p. 427) que, quand le volume de l'hydrogène est réduit de 1 à $\frac{1}{20}$, la pression, au lieu de passer de 1 à 20, s'élève à 20,26872.

En écrivant ces valeurs dans notre équation, on a

$$20,26872 = 1\left(\frac{1-\Psi}{0,05-\Psi}\right),$$

d'où

$$\Psi = 0,0006973.$$

Si dans l'hydrogène l'attraction était absolument nulle, on aurait, au lieu de la loi de Mariotte,

$$P = P_0\left(\frac{V_0 - 0,0006973}{V - 0,0006973}\right).$$

Dans l'expérience où le volume du gaz a été réduit à $\frac{1}{10}$, la pression s'est élevée à 10,05607. Notre équation donne ici

$$P = 1\left(\frac{1 - 0,0006973}{0,1 - 0,0006973}\right) = 10,063198.$$

La différence en plus s'élève donc seulement à

$$\frac{10,063198 - 10,05607}{10,063198} = 0,000708, \quad \text{soit} \quad \frac{71}{100000}.$$

Il est, je pense, impossible de désirer une concordance plus approchée.

Voyons si nous ne pouvons pas introduire une autre correction, tout aussi rationnelle que la précédente, dans la loi de Mariotte et de Gay-Lussac. Procédons ici méthodiquement. Je vais commencer par démontrer : *Qu'un gaz quelconque ne peut plus obéir à la loi*

$$P = P_0\left(\frac{V_0}{V}\right)\frac{T}{T_0},$$

même corrigée et mise sous la forme nouvelle

$$P = P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) \frac{T}{T_0};$$

s'il est de nature à éprouver un changement quelconque de température lorsque, sans rendre de travail externe, il passe brusquement d'une pression P_0 *à une autre* $P_0 > P_1$; *et que ce gaz s'éloigne d'autant plus de la loi que ce changement de température est plus grand.*

Reprenons encore une fois notre appareil à cylindres inégaux en section A et B, le piston de B ayant, par exemple, cinq fois la section de celui de A. Nos deux pistons étant d'abord indépendants, supposons celui de A au haut de sa course et le cylindre A rempli en dessous d'un gaz à 5 atmosphères par exemple. Supposons la charge du piston de B exactement égale à celle du piston de A. Quand nous ouvrirons un tant soit peu le robinet de communication *r*, le gaz se précipitera de A en B, et tombera de 5 à 1 atmosphère. Le piston de A descendra lentement; celui de B montera lentement aussi. D'après le théorème que j'ai démontré à plusieurs reprises déjà, la course descendante en A sera toujours, et presque rigoureusement, égale à la course ascendante en B. On aura, en d'autres termes,

$$P_0(V_0 - \Psi) = P_1(V_1 - \Psi),$$

V_0 étant le volume initial du gaz en A et V_1 étant son volume final en B. Il est évident par soi-même que, si l'équation précédente répond aux faits, le gaz ne pourra éprouver le moindre changement de température en passant de A en B, sans que nous ne soyons immédiatement obligés de conclure qu'il n'obéit plus à la loi

$$P_1 = P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right) \frac{T_1}{T_0}.$$

Mais cessons pour un moment d'admettre notre théorème, et supposons, comme c'est le cas presque général, que le gaz éprouve une chute de température par sa chute de pression $P_1 = \frac{1}{5} P_0$; admettons que cette chute soit, par exemple, 20 degrés. Si ce gaz obéit à la loi de Mariotte, le volume en B ne sera pas $5V_0$, mais

$$V_1 = 5V_0 \left(\frac{272,85 - 20}{272,85}\right) = 4,6335\,V_0,$$

la température en A étant $t = 0$ ou $T = 272,85$. Il suit de là que le travail exécuté par le piston de A sera 5, tandis que le piston de B ne sera que 4,6335. Il se consommerait donc un travail externe

$$5 - 4,6335 = 0,3665,$$

qui produirait, par conséquent, un effet diamétralement opposé à celui que nous indiquent les premiers principes de la Thermodynamique, qui, au lieu d'échauffer le gaz, le refroidirait au contraire.

Pour que, dans notre appareil, il se consomme de la chaleur, il faut que nous ayons

$$P_0(V_0 - \Psi) > P_1(V_1 - \Psi);$$

il faut que le piston de B monte plus que celui de A ne descend ; mais alors il en résulterait qu'un gaz se dilaterait en se refroidissant.

Ainsi, comme nous l'avons dit, tout gaz qui éprouve un changement de température par sa détente brusque de P_0 à $P_1 < P_0$ n'obéit plus, par ce fait même, à la loi de Mariotte et Gay-Lussac.

En d'autres termes plus précis et plus clairs, un gaz cesse d'obéir à cette loi du moment que les changements de volume

de ce gaz sont accompagnés d'un travail interne ; car c'est, nous le savons, à ce travail interne exclusivement que peuvent être dus les changements de température qu'opère une détente sans travail externe. C'est ce qui nous explique maintenant parfaitement pourquoi l'acide carbonique qui, dans les expériences de M. Joule, a manifesté le plus grand refroidissement comparativement à l'air, à l'hydrogène, est aussi celui qui, dans les expériences de M. Regnault, s'est le plus écarté de la loi de Mariotte ; pourquoi la vapeur d'eau qui, dans mes propres expériences sur la détente brusque, a éprouvé un refroidissement incomparablement supérieur à celui de l'acide carbonique dans les mêmes conditions, s'écarte de la loi de Mariotte et Gay-Lussac à tel point qu'on ne peut plus même considérer ici la loi comme approximative.

Le travail interne dans un corps quelconque qui éprouve un changement de volume ne peut visiblement relever que de la solidarité réciproque des molécules, de leur tendance à rester aux mêmes distances relatives. Il dérive, en un mot, uniquement et exclusivement de l'attraction réciproque des atomes, quelles que puissent être la nature et l'origine de cette attraction.

Voyons, en nous plaçant à un certain point de vue hypothétique dont la justesse sera à vérifier plus tard, quels doivent être les résultats de cette attraction quant à l'énoncé de loi de Mariotte.

Concevons un gaz dans lequel l'attraction atomique soit *absolument nulle d'abord*. La loi de Mariotte corrigée

$$P = P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) \frac{T}{T_0}$$

exprimera rigoureusement ici les relations de P, V et T ; P, en réalité, ne sera pas autre chose que la traduction numérique

de l'énergie de la répulsion calorifique (quelle que soit d'ailleurs l'origine de celle-ci) et pourra (si V reste constant) nous servir de mesure directe pour T. Concevons maintenant que, par un procédé qui ne sera probablement jamais au pouvoir du physicien, nous puissions doter les atomes d'une attraction réciproque que nous fassions croître à volonté. Le volume du gaz étant tenu invariable, *cette attraction aidera maintenant à la pression externe* P à faire équilibre à la répulsion calorifique. P *diminuera donc précisément autant que l'attraction s'accroîtra*. Et, si nous désignons par R l'intensité actuelle de cette espèce de pression interne, nous aurons évidemment

$$P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0},$$

P_0 étant la pression externe et R_0, la pression interne, répondant à T_0 et à V_0. Dans l'hypothèse d'où nous sommes partis, R est nécessairement homogène, et, de quelque façon que nous fassions varier cette grandeur, la loi précédente, que j'appellerai la *loi de Mariotte et de Gay-Lussac corrigée*, exprimera désormais la réalité des phénomènes.

Qu'arrivera-t-il si la pression interne R, au lieu d'être à notre disposition dans son existence et dans son intensité, existe naturellement dans un gaz, et cela à notre insu?

Nous poserons, comme on l'avait fait jusqu'ici,

$$P = P_0\left(\frac{V_0}{V}\right)\left(\frac{T}{T_0}\right),$$

et cette équation dès lors donnera des résultats d'autant plus en désaccord avec l'expérience, d'autant plus faux, que la valeur de R ou de l'attraction atomique, telle que nous l'avons définie, sera plus grande. Et ce même gaz, soumis à l'expérience de M. Joule, se refroidira d'autant plus aussi que R et, par suite, que le travail interne seront plus grands.

En résumé, nous voyons que, rigoureusement parlant, aucun gaz, aucune vapeur ne peut obéir à la loi de Mariotte et Gay-Lussac, telle qu'elle avait été énoncée jusqu'ici, et nous voyons clairement le pourquoi. Cherchons maintenant à approprier la loi corrigée

$$P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0}$$

aux usages qu'on faisait de la loi non corrigée.

§ II.

Détermination théorique de la pression R *dans les gaz et dans les vapeurs.*

En nous en tenant toujours à l'hypothèse de l'homogénéité de R, du moins quant aux gaz et aux vapeurs, nous voyons qu'étant connus $(P_0 + R_0)$, $(V_0 - \Psi)$, et qu'étant donnés P, T et $(V - \Psi)$, nous connaîtrons immédiatement la valeur de R. Pour la plupart des gaz et même des vapeurs, nous pourrons, comme première approximation, négliger Ψ et écrire, par suite, $v = V$. Cependant, en dépit de cette simplification, l'usage de notre équation serait fort borné si nous ne parvenions pas à une méthode générale pour déterminer R.

Quelque idée que nous nous fassions de l'attraction atomique, il est indubitable que l'intensité de cette force est une fonction de la distance réciproque des centres d'attraction, et, par conséquent, une fonction de v. Cherchons la forme de cette fonction.

D'après le théorème que nous avons démontré à plusieurs reprises déjà, nous avons

$$P = P_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)$$

pour la pression à laquelle tombe un gaz ou une vapeur, lorsque leur volume passe de V_0 à V sans travail externe. Soient T_0 la température initiale et T la température que prend le corps par suite du passage $V_0 \equiv V$ et de la chute $P_0 \equiv P$.

Introduisons cette valeur de P dans notre équation générale ci-dessus. Nous obtenons

$$R + P_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) = (P_0 + R_0) \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) \frac{T}{T_0},$$

équation qui exprime désormais la relation existant entre R, T et V. En multipliant par $(V - \Psi)$, nous avons

$$R(V - \Psi) = (P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)\frac{T}{T_0} - P_0(V_0 - \Psi).$$

Désignons par θ le changement de température qu'a éprouvé le corps par suite du passage $V_0 \equiv V$. Il vient

$$T = T_0 - \theta$$

et, par conséquent,

$$R(V - \Psi) = (P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)\frac{T_0 - \theta}{T_0} - P_0(V_0 - \Psi).$$

La différentielle complète de cette équation est

$$(V - \Psi)dR + R\,dV = -(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)\frac{d\theta}{T_0}.$$

Nous avons posé comme condition que le passage $V_0 \equiv V$ et la chute $P_0 \equiv P < P_0$ aient lieu sans travail externe. Le changement de température θ ne peut donc être dû qu'au travail interne; et celui-ci, par suite de l'hypothèse de l'homogénéité de R, a pour valeur élémentaire $R\,dv = R\,dV$. Il vient donc

$$EK\,d\theta = R\,dV, \quad \text{d'où} \quad d\theta = \frac{AR\,dV}{K}.$$

En introduisant cette valeur de $d\theta$ dans la différentielle ci-dessus, on obtient

$$(V - \Psi)\,dR + R\,dV = \frac{A(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{KT_0} R\,dV,$$

d'où

$$\frac{dR}{R} = -\left[1 + \frac{A(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{KT_0}\right]\frac{dV}{V - \Psi}.$$

En intégrant entre les limites

$$R = R_0, \quad R = R, \quad V = V_0, \quad V = V,$$

nous avons

$$\log\left(\frac{R_0}{R}\right) = \left[1 + \frac{A(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{KT_0}\right]\log\left(\frac{V - \Psi}{V_0 - \Psi}\right);$$

d'où il résulte, en posant $1 + \frac{A(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{KT_0} = 1 + \alpha$,

$$R = R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{1+\alpha} = R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}.$$

Telle est la relation remarquable qui existe entre le volume interatomique et la pression interne supposée homogène. En introduisant cette valeur de R dans l'expression de la loi de Mariotte et Gay-Lussac corrigée, on a enfin, sous une forme tout à fait générale,

$$P = \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{T_0}\,\frac{T}{V - \Psi} - R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{1+\alpha},$$

équation qui ne renferme plus que trois variables, susceptibles chacune d'une mesure expérimentale directe, et qui s'applique à une vapeur quelconque à partir du point de saturation inclusivement, jusque, inclusivement aussi, à celui où, par une addition de calorique, par la surchauffe en un mot, cette vapeur a été de fait convertie en un gaz parfait.

La loi de Mariotte et Gay-Lussac corrigée peut se mettre sous la forme

$$\frac{(P+R)(V-\Psi)}{T} = \frac{(P_0+R_0)(V_0-\Psi)}{T_0} = \text{const.}$$

Par abréviation, je la désignerai désormais par le symbole $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, Θ n'étant autre chose que le *travail potentiel total* que représente le gaz ou la vapeur à la température absolue T. Je désignerai de même par (ω) la relation

$$P(V-\Psi) = P_0(V_0-\Psi) = \text{const.},$$

que nous avons établie depuis longtemps, et dans laquelle $P(V-\Psi)$ n'est aussi autre chose que le *travail potentiel externe* que représente le gaz à T. Enfin nous désignerons naturellement par $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ la loi que nous avons tirée de la combinaison de $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et (ω) ou

$$\left[P + R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}\right]\frac{v}{T} = \frac{(P_0+R_0)v_0}{T_0} = \text{const.}$$

Je reviendrai ailleurs comme il convient sur ces désignations, qui n'ont rien d'arbitraire. La première $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, prise toutefois sous une autre forme et dans une autre acception, appartient à l'un des plus beaux travaux de M. Clausius.

Nous devons maintenant examiner dans quelles limites R peut être considéré comme homogène dans les gaz et dans les vapeurs, et, par conséquent, dans quelles limites les lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ répondent aux faits.

§ III.

Degré d'homogénéité de R *dans les gaz.*

Notre équation

$$P = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0}\,\frac{T}{v} - R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$$

ne renferme, comme on voit, que deux termes, R_0 et v_0 ou Ψ, qui ne nous sont pas immédiatement connus comme valeurs numériques. Occupons-nous de leur détermination.

En ce qui concerne Ψ, et lorsqu'il s'agit des vapeurs et surtout des gaz, nous pouvons, sans erreur sensible, poser

$$v = V - \Psi = V.$$

Ce terme, en effet, comme nous verrons, ne dépasse jamais $0{,}001.V_0$ et ne s'abaisse jamais au-dessous de $0{,}0005.V_0$, à quelque gaz ou vapeur qu'il se rapporte, V_0 étant le volume spécifique à zéro et 0,76; il n'est donc jamais aussi qu'une faible fraction du volume spécifique V sous les pressions modérées où se font nos expériences. Une détermination plus précise de Ψ ne devient nécessaire que quand, par un abaissement de température ou par une pression considérable, le volume V devient *relativement* petit. Approximativement nous pouvons admettre la valeur moyenne $0{,}00075.V_0$ pour les gaz qui vont nous occuper.

En ce qui concerne R_0, nous ne disposons, quand il s'agit des gaz, que d'une seule méthode pour le déterminer; quand il s'agit des vapeurs, nous arrivons, au contraire, à plusieurs méthodes qui présentent un intérêt tout neuf. Voyons d'abord comment l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ peut être appropriée à tel ou tel gaz donné.

Supposons P connu pour deux volumes particuliers, de sorte qu'on ait

$$P_0 \quad \text{pour} \quad V_0 - \Psi \quad \text{ou} \quad V_0,$$
$$P_1 \quad \text{pour} \quad V_1 - \Psi \quad \text{ou} \quad V_1.$$

L'équation

$$P_1 = (P_0 + R_0)\frac{v_0}{v_1}\frac{T_1}{T_0} - R_0\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{1+\alpha}$$

peut se mettre sous la forme

$$\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha} = \frac{1}{R_0}\left[P_0\left(\frac{v_0}{v_1}\right)\frac{T_1}{T_0} - P_1\right] + \left(\frac{v_0}{v_1}\right)\frac{T_1}{T_0}.$$

D'où il résulte, en prenant les logarithmes et en remettant pour $(1 + \alpha)$ sa valeur ci-dessus, et en remplaçant v par V,

$$\left[1 + \frac{(P_0 + R_0)V_0}{EKT_0}\right]\log\left(\frac{V_0}{V_1}\right) = \log\left[\left(\frac{V_0}{V_1}\right)\frac{T_1}{T_0} + \frac{1}{R_0}\left(\frac{V_0}{V_1}\right)\frac{T_1}{T_0} - P_1\right].$$

Cette équation ne peut se résoudre, par rapport à R_0, que par tâtonnements. Nous allons voir cependant que, quand on la réduit en nombres, la valeur de R_0 est des plus faciles à en tirer.

Prenons pour exemple l'acide carbonique.

M. Regnault donne [1] un tableau indiquant l'accroissement de pression qu'éprouve ce gaz pour des diminutions déterminées de volume, à une même température.

Le volume maximum (relatif) de la Table ou 1914,9 répond à la pression minima $0^m,77403$ en colonne de mercure. Le volume minimum ou 260,88 répond à la pression $5^m,44966$. La température n'est pas indiquée; elle était sans doute entre

---

[1] *Relation des Expériences*, etc., t. II, p. 236.

9 et 11 degrés, comme il en a été pour les autres gaz essayés : cela importe peu pour l'objet qui nous occupe. En prenant pour unité la pression 0,77403, posant par approximation $\Psi = 0$, et nous rappelant qu'on a

$$K = 0,16463, \quad E = 425, \quad \delta = 1,977414 \text{ (à zéro et } 0^m,76),$$

nous obtenons

$$7,0406315 = (1 + R_0)\,7,3401564 - R_0 . 7,3401564^{1+\alpha}$$

et

$$1 + \alpha = 1 + \frac{(1 + R_0)\,13596.0,76}{0,16463.425.272,85.1,977414}$$
$$= 1 + 0,2737036(1 + R_0).$$

En réduisant et prenant les logarithmes, on a

$$\log\left(\frac{0,04080634}{R_0} + 1\right) = 0,2369467(1 + R_0),$$

ce qui donne, pour la valeur approximative de la pression interne de l'acide carbonique à 0,77403 et à 282°,85 (?),

$$R_0 = 0,052575 . 0,77403 = 0^m,0407 = 553^{kg},28$$

et

$$1 + \alpha = 1,2881.$$

Notre équation générale devient ainsi

$$P = (0,77403 + 0,0407)\frac{1914,9}{V} - 0,0407\left(\frac{1914,9}{V}\right)^{1,2881},$$

en y laissant subsister les volumes relatifs de M. Regnault et les pressions en hauteur de mercure.

Si, à la place de V, nous écrivons le volume relatif 511,16, qui est le plus éloigné de 1915 et 260,9 on trouve

$$P = 2^m,8291.$$

La pression trouvée par M. Regnault était 2,8469 ; la différence ne s'élève qu'à

$$\frac{2,8469 - 2,8291}{2,8469} = 0,006.$$

La loi ordinaire de Mariotte donnerait

$$P = 2^{m},9$$

ou une erreur de près de 3 pour 100 en sens opposé.

Si, comme je suppose, la température était effectivement 10 degrés, la densité du gaz répondant au volume 1914,9 était sensiblement

$$\frac{0,77403}{0,76}\,\frac{272,85}{282,85}\,1,977414 = 0,982453 . 1,977414 = 1,94272,$$

et les volumes spécifiques étaient en raison inverse de ces nombres. On a donc approximativement

$$R = 0,0407\left(\frac{1}{0,982473}\right)^{1,2881} = 0^{m},0416 = 565^{kg},6$$

pour la pression interne à zéro et à 0,76. Notre équation générale devient par là

$$P = 20,2\,\delta T - 235\,\delta^{1,2881},$$

P étant exprimé en kilogrammes par mètre carré.

Faisons l'application de l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ à l'acide sulfureux.

M. Regnault a étudié la compressibilité de ce gaz dans des limites assez étendues et à deux températures (relativement) assez écartées [1]. Prenons, pour établir notre équation numérique, la deuxième série (page 254).

---

[1] *Relation des Expériences*, etc., t. II, p. 254 et 255.

A $7^{\circ},7$ ou $T_0 = 280,55$ et à $0^{m},75283$, la densité de l'acide sulfureux est très-sensiblement 2,79938. Le volume étant porté de 511,28 à 677,78, cette densité devient $2^{kg},1117$: c'est la densité qui, dans le tableau de M. Regnault, répond à $7^{\circ},7$ et $0^{m},57183$.

Lorsque, sans changement de température, le volume est réduit de 677,78 à 281,71, la pression s'élève de $0^{m},57183$ à $1^{m},34158$. Nous tirons de là, en remarquant qu'on a $K = 0,11217$,

$$1,34158 = (0,57183 + R_0)\left(\frac{677,78}{281,71}\right) - R_0\left(\frac{677,78}{281,71}\right)^{1+\alpha}$$

et

$$1 + \alpha = 1 + \frac{(0,57183 + R_0)(13596)}{0,11217.425.280,55.2,1117}.$$

Résolue par tâtonnements successifs, cette équation nous donne

$$R_0 = 0^{m},047604 \quad \text{ou} \quad 444^{kg},8,$$

pour la valeur de R_0 à $7^{\circ},7$, ou

$$T_0 = 280,55 \text{ et } P = 0,57183 \text{ ou } 7775^{kg}.$$

Il résulte de là

$$1 + \alpha = 0,298192 + 1$$

et

$$P = (0,57183 + 0,047604)\frac{T}{280,55}\frac{V_0}{V} - 0,047604\left(\frac{V_0}{V}\right)^{1,2982}.$$

Nous sommes partis des valeurs extrêmes de la Table Regnault pour calculer R_0. Pour soumettre à l'épreuve notre équation, introduisons la valeur de V la plus éloignée de ces

extrêmes, le volume 469,72. Il vient

$$P = (0{,}57183 + 0{,}047604)\frac{677{,}78}{469{,}72}$$
$$- 0{,}047604\left(\frac{677{,}78}{469{,}72}\right)^{1{,}2982} = 0{,}81786;$$

la valeur de P indiquée par la Table est $0^m{,}81823$.

Je passe à une seconde application plus frappante encore. Dans la troisième série d'expériences, la température était $1^\circ{,}7$ ou $T = 274{,}55$. Au volume 677,78 répondait la pression $0^m{,}55838$. Si de l'équation

$$0{,}55838 = 0{,}619454\left(\frac{274{,}55}{280{,}55}\right)\frac{\delta}{2{,}1117} - 0{,}047604\left(\frac{\delta}{2{,}1117}\right)^{1{,}2982}$$

nous tirons par tâtonnements la valeur de la densité, nous trouvons

$$\delta = 2^{kg}{,}112.$$

Au volume 323,97 de la Table, cette densité était donc

$$\delta_1 = 2{,}112\,\frac{677{,}78}{323{,}97} = 4^{kg}{,}4185.$$

Écrivant cette valeur dans l'équation, on a

$$P = 0{,}619454\left(\frac{274{,}55}{280{,}55}\right)\frac{4{,}4185}{2{,}1117}$$
$$- 0{,}047604\left(\frac{4{,}4185}{2{,}1117}\right)^{1{,}2982} = 1{,}14438.$$

La Table de M. Regnault donne 1,14453. La différence, comme on voit, est insignifiante. Cet exemple d'application de $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ est d'autant plus frappant qu'il s'agit d'un gaz, disons d'*une vapeur* arrivée presque à son point de saturation.

Le passage du volume 323,97 au volume 303,06 est tout voisin de celui auquel M. Regnault a aperçu une rosée distincte dans son appareil. Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, l'application de la loi $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ à l'acide sulfureux donne des résultats plus approchés encore de la réalité que l'application à l'acide carbonique.

Appliquons enfin, comme dernier exemple, la loi $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ au cyanogène, dont la compressibilité a aussi été étudiée par M. Regnault (*Relation*, etc., t. II, p. 253).

A zéro et à 0,76, la densité de ce gaz est (à peu près) $2^{kg},33552$. A $0^{m},74108$ et à $7^{\circ},7$, on peut admettre très-approximativement

$$\delta = 2,33552 \left(\frac{0,74108}{0,76}\right) \frac{272,85}{280,55} = 2,21487.$$

Le volume 758,56, qui, dans la Table de M. Regnault, répond à cette densité et à la pression 0,74108, étant porté à 841,95, la densité se réduit à

$$\delta_0 = 2,21487 \frac{758,56}{841,96} = 1,9955.$$

On a donc, en partant des valeurs extrêmes de la Table,

$$1,42858 = (0,66873 + R_0) \left(\frac{841,95}{384,89}\right) - R_0 \left(\frac{841,95}{384,89}\right)^{1+\alpha};$$

et, en posant $K = \frac{15(2+2)}{325} = 0,18462$, on a aussi

$$1 + \alpha = 1 + \frac{(0,66873 + R_0)\,13596}{0,18462.425.280,55.1,9955}.$$

On tire de là

$$R_0 = 0^{m},16585 \quad \text{ou} \quad 2255^{kg}$$

et

$$1 + \alpha = 1 + 0,25832.$$

Notre équation générale devient par là

$$P = (0,83458)\frac{\delta T}{1,9955.280,55} - 0,16585\left(\frac{\delta}{1,9955}\right)^{1,25832}.$$

Si, comme exemple, nous prenons le volume 592,83 du milieu de la Table, et si nous remplaçons les densités par les volumes relatifs 841,95 et 592,83, il vient

$$P = 0,83458\,\frac{841,95}{592,83}\,\frac{280,55}{280,55} - 0,16585\left(\frac{841,95}{592,83}\right)^{1,25832}$$
$$= 0^{m},9274.$$

La Table de M. Regnault porte $0^{m},94263$.

§ IV.

Degré d'homogénéité de R *dans les vapeurs saturées, surchauffées.*

Avant de nous occuper des méthodes de détermination et de vérification de R, qui sont spéciales aux vapeurs, construisons d'abord l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$, comme nous l'avons fait pour les gaz, et commençons par l'application à la vapeur d'eau, qui est à beaucoup près la mieux étudiée au point de vue des éléments dont nous avons besoin.

A 100 degrés, le volume de la vapeur saturée (à 1 atmosphère) que donne l'équation fondamentale

$$V = u + w = \frac{Er}{T\frac{dP}{dt}} + w$$

est

$$1^{m},655389.$$

Nous verrons bientôt que, quant à l'eau, on a très-sensiblement

$$\Psi = 0^{m},00097.$$

Il vient donc

$$v_0 = 1,655389 - 0,00097 = 1,654419.$$

A 200 degrés et, par suite, à $15^{atm},38021$, la même équation nous donne

$$V = 0,1260854.$$

D'après mes expériences, le volume de l'eau à 200 degrés est

$$w_1 = 0^{mc},001154.$$

On a donc

$$v_1 = 0,1260854 + 0,001154 - 0,00097 = 0,1262694.$$

En écrivant ces diverses valeurs de P_0, P_1, T_0, T_1, v_0, v_1 dans l'équation

$$P_1 = (P_0 + R_0)\frac{v_0}{v_1}\frac{T_1}{T_0} - R_0\left(\frac{v_0}{v_1}\right)^{1+\frac{(P_0+R_0)v_0}{T_0KE}},$$

et en nous souvenant qu'on a

$$K = 0,4,$$

nous obtenons

$$15,38021 = (1 + R_0)\left(\frac{1,654419}{0,1262694}\right)\frac{472,85}{372,85}$$
$$- R\left(\frac{1,654419}{0,1262694}\right)^{1+\frac{(1+R_0)10333.1.654419}{425.0,4.372,85}}.$$

D'où l'on tire, en passant aux logarithmes,

$$0,198338 + 0,3015272R_0 = \log\left(1 + \frac{0,0743952}{R_0}\right).$$

La valeur de R_0 obtenue par tâtonnements est approximativement

$$R_0 = 0^{atm},1061.$$

En d'autres termes, telle est la pression interne dans la vapeur d'eau saturée à 1 atmosphère et à 100 degrés. L'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ devient ainsi

$$P = \left(\frac{1,1061 . 1,654419}{372,85}\right)\frac{T}{v} - 0,1061\left(\frac{1,654419}{v}\right)^{1,2983},$$

la pression étant exprimée en atmosphères.

En achevant les calculs indiqués, on a

$$P = 0,004908013\frac{T}{v} - 0,20398\left(\frac{1}{v}\right)^{1,2983}.$$

Le lecteur se rappelle sans doute les expériences que j'ai relatées dans le volume précédent; elles concernent les densités de la vapeur d'eau à des températures et à des pressions variées. C'est à l'aide de l'équation précédente que j'ai construit, dans les tableaux, la colonne des pressions dites *calculées*, en traduisant P en colonne d'eau (ou en multipliant les facteurs de la précédente par $10^m,333$). On a pu voir à quel remarquable degré le calcul répond à l'expérience. Je n'ai, en ce sens, besoin de donner aucune nouvelle vérification directe de la validité et du caractère rationnel de notre équation. Je passe aux méthodes de détermination de R qui sont particulières aux vapeurs.

En tout premier lieu, on voit que l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ est susceptible d'un contrôle qui, quoique basé sur un calcul, est pourtant important en ce qu'il a pour point de départ les résultats donnés par l'une des équations les plus inattaquables

de la Thermodynamique. Je parle de $AP u = P r : T \frac{dP}{dT}$. En effet, si $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ est correcte, les valeurs de v obtenues en ajoutant $(w - \Psi)$ à u ou

$$u = \frac{E r}{T \frac{dP}{dt}}$$

et introduites avec les valeurs correspondantes de T dans $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ devront nous conduire à des valeurs très-approximatives des pressions portées dans les Tables de M. Regnault.

Prenons un exemple : à 160 degrés ou $T = 432,85$, on a

$$r = 493^{cal},56, \quad \frac{dP}{dt} = 1610^{kg},514,$$

et l'on a, par suite,

$$u = \frac{425.493,56}{432,85.1610,514} = 0^{mc},3009033.$$

Mes expériences donnent pour valeur approximative du volume de l'eau à 160 degrés

$$w = 0,0011016.$$

On a donc

$$v = 0,3009033 + 0,0011016 - 0,00097 = 0,301035$$

et, par suite,

$$P = 0,004908013 \frac{432,85}{0,301035} - 0,20398 \left(\frac{1}{0,301035}\right)^{1,2982}$$

ou

$$P = 7^{atm},0571 - 0^{atm},9694 = 6^{atm},0877.$$

La valeur de P répondant à 160 degrés est, d'après M. Regnault,

$$\frac{4^{m},646}{0,76} = 6,1132.$$

La différence ne s'élève qu'à

$$(6,1132 - 6,0877) : 6,1132 = 0,004 \quad \text{ou} \quad 0,4 \text{ pour } 100.$$

Prenons un autre exemple : à 40 degrés, on trouve, à l'aide de $(\mathrm{AP}u) : \mathrm{AP}$,

$$v = 19,7009 + 0,0010076 - 0,00097 = 19,7013,$$

et comme $\mathrm{T} = 312,85$, il vient

$$\mathrm{P} = 0^{\mathrm{atm}},077938 - 0^{\mathrm{atm}},004255 = 0^{\mathrm{atm}},07368.$$

D'après M. Regnault, on a

$$\mathrm{P} = 0^{\mathrm{m}},07225.$$

Je prends pour second exemple une vapeur bien différente de celle de l'eau, celle du sulfure de carbone.

Si, à l'aide des équations

$$r = 90 - 0,08922t - 0,000493815\,t^2,$$

$$\log \mathrm{P} = \log 1,7390644 + 0,019854111\,t : (1 + 0,004046012t),$$

$$\frac{d\mathrm{P}}{dt} = \frac{0,0457161\,\mathrm{P}}{(1 + 0,004046012t)^2},$$

et puis

$$u = \frac{\mathrm{E}r}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{dt}},$$

nous déterminons les valeurs de u et P à $-30°$ et à $+45°$, nous trouvons

$$\mathrm{A} - 30° \ldots\ldots \quad u_0 = 7^{\mathrm{m}},5374, \qquad \mathrm{P}_0 = 365^{\mathrm{kg}},096,$$

$$\mathrm{A} + 45° \ldots\ldots \quad u_1 = 0^{\mathrm{m}},3501651, \quad \mathrm{P}_1 = 9918^{\mathrm{kg}},69.$$

Notre équation $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ devient, à l'aide de ces valeurs et en y introduisant celle de

$$K = 15(1 + 2) : 477,32 = 0,096333,$$

$$9918,69 = (365,096 + R_0)\frac{312,85}{242,85}\frac{7,5374}{0,350165}$$

$$- R_0\left(\frac{7,5374}{0,350165}\right)^{1+\frac{(365,096+R_0)7,5374}{425.0,096333.242,85}}.$$

En résolvant par tâtonnements par rapport à R_0, après avoir fait toutes les réductions possibles, nous tirons de là (approximativement)

$$R = 12^{kg},1394,$$

et l'équation générale devient

$$P = 11^{kg},7083\frac{T}{u} - 12^{kg},1394\left(\frac{7,5374}{u}\right)^{1,286}.$$

A zéro, la valeur de u, tirée de $u = \frac{Er}{T\,dP : dt}$, est

$$u = 1^{mc},76281.$$

Si nous écrivons cette valeur et $T = 272,85$ dans cette équation, elle nous donne

$$P = 1734^{kg}.$$

M. Regnault a trouvé, pour la tension de la vapeur du sulfure de carbone à zéro,

$$P = 0,12791$$

en colonne de mercure. En traduisant cette colonne en kilogrammes par mètre carré, il vient

$$P = 1739^{kg}.$$

L'accord des nombres est aussi satisfaisant et aussi concluant que possible. Je dis aussi concluant : la valeur de R_0 a, en effet, été déterminée pour une température (— 30°) très-éloignée de celle (zéro) à laquelle nous venons de déterminer P, et à l'aide de deux autres nombres ($t_1 = 45°$, $P = 9918^{kg}$), fort éloignés aussi de zéro et 1739 kilogrammes.

Faisons encore l'application de $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ à la vapeur du bichlorure de carbone.

Nous avons, pour ce liquide et sa vapeur saturée (Regnault),

$$q = 0{,}197975\,t + 0{,}000090586\,t^2,$$

$$\lambda = 52 + 0{,}14625\,t - 0{,}000172\,t^2,$$

d'où

$$r = 52 - 0{,}051725\,t - 0{,}0002626\,t^2.$$

A l'aide de ces données, déterminons les valeurs de u à — 20 et + 60 : ce sont les limites dans lesquelles M. Regnault a étudié les valeurs de q.

A — 20°, on a

$$r = 53{,}13953, \quad \frac{dP}{P\,dt} = 0{,}0604967;$$

d'où il résulte

$$APu = \frac{53{,}13953}{252{,}85.0{,}0604967} = 3{,}47394.$$

A — 20°, on a

$$P = 0^m{,}0098.13596 = 133^{kg}{,}241;$$

d'où il résulte

$$u = 11^{mc}{,}0808.$$

A + 60°, on trouve de même

$$APu = 4{,}236882,$$

et, comme $P = 6083^{kg},26$, il vient

$$u = 0,289018.$$

Nous pouvons ici, sans erreur appréciable, prendre u pour $(V - \Psi) = v$, et, en posant $K = \frac{15(2+4)}{1035,3} = 0,0869313$, nous avons pour $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$

$$6083,26 = (133,241 + R_0)\frac{11,0808}{0,289018}\frac{332,85}{252,85} - R\left(\frac{11,0808}{0,289018}\right)^{1+\alpha}$$

et

$$1 + \alpha = 1 + \frac{(133,241 + R_0)11,0808}{425.0,0869313.252,85}.$$

On tire de là

$$R_0 = 24^{kg},983 \quad \text{et} \quad 1 + \alpha = 1,1877,$$

d'où

$$P = 6,9339\left(\frac{T}{u}\right) - 24,983\left(\frac{11,0808}{u}\right)^{1,1877}.$$

Prenons pour u la valeur qu'a ce volume à $+20^\circ$ ou $292^\circ,85$, c'est-à-dire à 40 degrés des deux points extrêmes -20° et $+60^\circ$, pour lesquels nous avons établi notre équation. On a

$$APu = \frac{50,86047}{292,85.0,046574} = 3,7289933$$

et, par conséquent, puisque $P = 1237^{kg}$, d'après les Tables de M. Regnault,

$$u = 1,28108.$$

Il vient ainsi

$$P = 6,9339\frac{292,85}{1,28108} = 24,983\left(\frac{11,0808}{1,28108}\right)^{1,1877} = 1261,11.$$

La tension du bichlorure de carbone est, comme on a vu,

12371. La différence s'élève donc à

$$(1261,11 - 1237,1) : 1261,11 = 0,019.$$

Passons à un genre de contrôle plus spécial encore aux vapeurs qui le précèdent.

Reprenons notre équation générale

$$Q = Kt + AH + AF.$$

Lorsqu'il s'agit d'un liquide soumis à une pression constante P, quelconque d'ailleurs, qu'on porte de zéro à t et qu'on réduit en vapeur, Q n'est autre chose que la valeur λ de la chaleur totale d'évaporation.

Pour un même liquide que dans les conditions précédentes, on évapore à deux températures et, par suite, à deux pressions différentes ; on a naturellement

$$\lambda_1 - \lambda_0 = K(t_1 - t_0) + A(H_1 - H_0) + A(F_1 - F_0).$$

La valeur de F est ici $AP(V - w_0)$, V désignant le volume spécifique de la vapeur à t, et w_0 celui du liquide à zéro. On a, par suite,

$$A(F_1 - F_0) = A[P_1(V_1 - w_0) - P_0(V_0 - w_0)],$$

et, si $(t_1 - t_0)$ est infiniment petit, il vient

$$A\,dF = A[P\,dV + (V - w_0)\,dP].$$

La valeur de H est, en toute hypothèse,

$$H = \int_0^t R'\,dv,$$

R′ reprenant ici le sens tout à fait général que nous lui avions donné d'abord et v désignant, non le volume interatomique

ou le volume spécifique, mais une variable convenable. Si nous opérons à deux températures notablement différentes, il vient

$$H_1 - H_0 = \int_0^{t_1} R' dv - \int_0^{t_0} R' dv,$$

et nous ne pourrions pas, du moins *a priori,* écrire

$$H_1 - H_0 = \int_{t_0}^{t_1} R' dv.$$

Mais, si l'on suppose $H_1 - H_0$ infiniment petit, il vient

$$dH = R' dv = R\, d\upsilon$$

et non

$$dH = R\, d\upsilon + \upsilon\, dR,$$

puisque, par la définition même que nous avons donnée de la pression interne, il est impossible que R varie indépendamment de v. Nous verrons ailleurs quel est le degré d'approximation auquel mène cette hypothèse. Il vient donc, en résumé,

$$dQ = d\lambda = K\, dt + A[R\, d\upsilon + P\, dV + (V - w_0)\, dP].$$

Mais, puisque $\upsilon = V - \Psi$, on a

$$d\upsilon = dV$$

et, par suite,

$$d\lambda = K\, dT + A[(P + R)\, dV + (V - w_0)\, dP].$$

Lorsqu'il s'agit, comme ici, d'une vapeur saturée et que la température ne dépasse pas les limites où ont été faites les expériences de M. Regnault, l'erreur qui résulte de la substitution du volume w du liquide à t et à P au volume du liquide à zéro et à P est négligeable. Il vient ainsi

$$V - w_0 = V - w = u \quad \text{et} \quad dV = du + dw,$$

d'où

$$d\lambda = \mathrm{K}\,d\mathrm{T} + \mathrm{A}[(\mathrm{P}+\mathrm{R})\,du + (\mathrm{P}+\mathrm{R})\,dw + u\,d\mathrm{P}].$$

Comme, par la construction même de cette équation, R répond non pas du tout à la pression moyenne interne du corps pris de zéro à t, mais simplement à la pression interne moyenne entre t et $t + dt$ de la vapeur une fois formée, ce terme est toujours petit par rapport à P, et le produit $(\mathrm{P}+\mathrm{R})\,dw$ est, par suite, fort petit aussi par rapport à $(\mathrm{P}+\mathrm{R})\,du$. Nous pouvons donc écrire simplement

$$d\lambda = \mathrm{K}\,d\mathrm{T} + \mathrm{A}[(\mathrm{P}+\mathrm{R})\,du + \mathrm{A}u\,d\mathrm{P}].$$

En divisant par $d\mathrm{T}$, il vient

$$\frac{d\lambda}{d\mathrm{T}} = \frac{d\lambda}{dt} = \mathrm{K} + \mathrm{A}(\mathrm{P}+\mathrm{R})\frac{du}{dt} + \mathrm{A}u\frac{d\mathrm{P}}{dt}.$$

Mais nous avons

$$\mathrm{A}u = \frac{r}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{dt}},$$

d'où

$$\mathrm{A}u\frac{d\mathrm{P}}{dt} = \frac{r}{\mathrm{T}}$$

et, par conséquent,

$$\mathrm{E}\left(\frac{d\lambda}{dt} - \mathrm{K} - \frac{r}{\mathrm{T}}\right) : \frac{du}{dt} = \mathrm{P} + \mathrm{R}.$$

Telle est, sous forme tout à fait générale, la valeur (approximative) de la somme des pressions interne et externe d'une vapeur saturée. Je n'ai pas besoin de rappeler pourquoi je dis *approximative*.

La valeur de $\frac{du}{dt}$ pourrait se tirer aussi de

$$\mathrm{A}u = r : \mathrm{T}\frac{d\mathrm{P}}{dt}.$$

Toutefois, en ce qui concerne la vapeur d'eau, nous disposons d'équations moins compliquées que celle que donne la différentiation de l'équation précédente.

L'équation

$$\mathrm{AP}u = \mathrm{B} \log \left(\frac{\mathrm{T}}{n}\right),$$

dans laquelle $n = 100$, $\mathrm{B} = 30{,}4$, et dans laquelle les logarithmes sont népériens, donne des valeurs de $\mathrm{AP}u$ si rapprochées de celles qu'on tire de

$$\mathrm{AP}u = r : \mathrm{T} \frac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}\,dt},$$

qu'on aurait pu, comme le fait remarquer Zeuner (dans sa première édition), croire qu'il s'agit d'une loi naturelle.

Le terme B, tiré de l'équation

$$\mathrm{B} = \left(\frac{\mathrm{P}r}{\mathrm{T}\frac{d\mathrm{P}}{dt}}\right) : \log \left(\frac{\mathrm{T}}{100}\right),$$

ne varie entre zéro et 240 que de 30 à 30,6. Si donc on le calcule entre deux limites de température peu écartées, par exemple entre 130 et 140, on peut être sûr qu'entre ces limites les valeurs que donne par suite $\mathrm{B} \log \left(\frac{\mathrm{T}}{100}\right)$ sont presque rigoureusement justes. Cette équation différentiée nous donne

$$\mathrm{A}(u\,d\mathrm{P} + \mathrm{P}\,du) = \mathrm{B}\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}},$$

d'où

$$\mathrm{A}(u\,d\mathrm{P} + \mathrm{P}\,du) : d\mathrm{T} = \frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}},$$

et, comme

$$\mathrm{A}u\frac{d\mathrm{P}}{dt} = \frac{r}{\mathrm{T}},$$

il vient enfin

$$\frac{du}{d\mathrm{T}} = \frac{du}{dt} = \left(\frac{\mathrm{B}}{\mathrm{T}} - \frac{r}{\mathrm{T}}\right)\frac{\mathrm{E}}{\mathrm{P}}.$$

En substituant cette valeur dans l'équation

$$E\left(\frac{d\lambda}{dt} - K - \frac{r}{T}\right) : \frac{du}{dt} = P + R,$$

on a

$$\frac{\left(\frac{d\lambda}{dt} - K - \frac{r}{T}\right) TP}{B - r} = P + R.$$

Mais, pour l'eau, on a

$$\lambda = 606,5 + 0,305\,t,$$

d'où

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0,305 \quad \text{et} \quad K = 0,4.$$

Il en résulte

$$\frac{(0,095\,T + r)P}{r - B} = P + R \quad \text{et} \quad \frac{(0,095\,T + B)P}{r - B} = R.$$

Comparons les valeurs de R données par cette formule (demi-empirique) avec celle que nous tirons de $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$:

A 100 degrés, $(0,095T + B)P : (r - B)$ donne... $R = 0,13$
A 160 degrés, $(0,095T + B)P : (r - B)$ donne... $R = 0,9464$
A 200 degrés, $(0,095T + B)P : (r - B)$ donne... $R = 2,6676$

L'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ donne, aux mêmes températures respectives,

$$R = 0,1061,$$
$$R = 0,9694,$$
$$R = 2,996.$$

Comme on pouvait s'y attendre, l'accord des deux modes de calculs, quoique encore assez satisfaisant, est cependant

beaucoup moins rapproché que celui que donne la comparaison des deux valeurs tirées de $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ pour P avec celle que donnent les Tables de M. Regnault.

§ V.

Lois de détente des gaz et des vapeurs surchauffées, tirées de l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$.

Le lecteur se rappelle qu'à son grand étonnement peut-être nous avons pu examiner dans leurs moindres détails les fonctions de la machine à vapeur d'eau surchauffée, sans nous occuper le moins du monde des lois de détente de ce genre de vapeur. La raison en était que, par suite de l'action énergique des parois des cylindres, la vapeur, si surchauffée qu'elle soit, se réduit en vapeur saturée ordinaire. Sans cette circonstance remarquable, j'aurais été obligé de rompre complétement l'ordre naturel de mon exposition et de placer l'étude, incontestablement fort utile et intéressante, mais relativement *terre à terre* des moteurs (qu'on me pardonne ce nouvel adjectif), après l'une des études les plus élevées que puisse nous offrir la science moderne : celle de tout l'ensemble des phénomènes internes des corps.

La détermination et l'examen de ces lois de détente des gaz et des vapeurs vont nous fournir un moyen de contrôle de plus de la validité de l'équation universelle $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$, de laquelle nous allons aisément tirer ces lois.

Nous pouvons, quant aux gaz et aux vapeurs surchauffées, considérés dans leur réalité, nous proposer les mêmes problèmes que ceux qu'on a résolus dès l'origine quant aux gaz

placés en dehors de la réalité, c'est-à-dire supposés dépourvus de toute attraction moléculaire. Les problèmes à poser sont :

a échauffement et refroidissement, sans changement de volume ;

b échauffement et refroidissement à pression constante, avec changement de volume ;

c changement de volume avec travail externe, sans addition ni soustraction de chaleur ;

d changement de volume, sans travail externe ;

e changement de volume, avec travail externe et avec addition ou soustraction de chaleur.

Le problème *a* est tout résolu dès que l'on considère R comme homogène ; il ne peut, en effet, dans ce cas s'opérer dans un gaz aucun travail interne si le volume ne varie pas, et l'on a dès lors

$$K = c_v.$$

Toutes nos recherches sur l'homogénéité de R impliquent donc le problème *a* pris dans sa généralité : nous aurons à y revenir dans un paragraphe spécial. Il en est de même du problème *b* ; il concerne la grande question de la constance ou de la variabilité de c_p : nous nous en occuperons spécialement, de même que de *a*. Le problème *e*, aisé à résoudre théoriquement, n'est susceptible d'aucun contrôle expérimental dans sa solution : je ne m'y arrêterai donc pas. Les deux problèmes *c* et *d*, très-intéressants en eux-mêmes et très-faciles aussi à résoudre théoriquement si R est homogène, sont susceptibles d'un contrôle expérimental, qui porte par contre-coup sur R. Le problème *d* concerne tout l'ensemble des phénomènes qui se présentent lorsqu'un gaz ou une vapeur passe d'un réservoir où la pression P_0 est constante dans un autre où la pression, tenue constante aussi, est $P_1 < P_0$. J'ai examiné ce

problème, sous plusieurs faces déjà, en ce qui concerne la vapeur d'eau. Pour ne rien négliger, surtout de ce qui paraît contradictoire avec tout ce que nous avons vu jusqu'ici, je vais reprendre le problème sous un nouveau point de vue.

La valeur de R, disons-nous, a pour expression (*approximative*)

$$R = R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}, \quad 1 + \alpha = 1 + \frac{(P_0 + R_0)v_0}{EKT_0}.$$

Le travail interne, dans un gaz ou une vapeur qui change de volume, a donc pour valeur

$$\int R\,dv = R_0 v_0^{1+\alpha} \int \frac{dv}{v^{1+\alpha}} = \frac{R_0 v_0^{1+\alpha}}{\alpha} \frac{1}{v^\alpha} + \text{const.}$$

Si nous désignons par V_0 le volume initial et par V_1 le volume final du gaz ou de la vapeur, il en résulte

$$H = \frac{R_0(V_0 - \Psi)}{\alpha}\left[1 - \left(\frac{V_0 - \Psi}{V_1 - \Psi}\right)^\alpha\right] = \frac{R_0 v_0}{\alpha}\left[1 - \left(\frac{v_0}{v_1}\right)^\alpha\right].$$

Pour le cas particulier d'un gaz qui se détend sans travail externe de v_0 à v_1 et qui tombe de P_0 à $P_1 < P_0$, on a

$$v_1 P_1 = v_0 P_0$$

et, par conséquent,

$$H = \frac{R_0 v_0}{\alpha}\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^\alpha\right];$$

et si, à la place de α en dehors de la parenthèse, nous écrivons sa valeur générale, il vient

$$H = \frac{R_0 T_0 KE}{P_0 + R_0}\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^\alpha\right].$$

Mais, si R_0 était rigoureusement homogène, on aurait

$$EK\theta = H,$$

θ étant le changement de température dû à H. Il vient donc très-simplement et sous une forme élégante et remarquable

$$\theta = \frac{R_0 T_0}{P_0 + R_0}\left[1 - \left(\frac{P_1}{P_0}\right)^{\alpha}\right].$$

La vapeur d'eau à 200 degrés et à $15^{atm},38$, lorsqu'elle tombe à 1 atmosphère sans travail externe, éprouve une chute de 42 degrés de température. On a donc

$$42 = \frac{R_0 472,85}{15,38 + R_0}\left[1 - \left(\frac{1}{15,38}\right)^{0,2983}\right];$$

d'où l'on tire

$$R = 2^{atm},9023.$$

A 100 degrés et à 1 atmosphère, le volume de cette vapeur est

$$1,654;$$

à 200 degrés, on a

$$u = 0,1267.$$

Il vient, par suite, pour la valeur de R à 1 atmosphère et à 100 degrés,

$$R = 2,9023\left(\frac{0,1267}{1,654}\right)^{1,2983} = 0^{atm},103;$$

c'est à très-peu près la valeur que nous avons trouvée pour R par une tout autre voie.

Dans l'une des expériences de M. Joule sur l'acide carbonique, ce gaz, en tombant de la pression $P_0 = 52960^{kg}$ à $P_1 = 10352$, s'est refroidi de $12^{\circ},84$ à $7^{\circ},79$, soit de $5^{\circ},05$. Il en résulte

$$5,05 = \frac{R_0 285,69}{52960 + R_0}\left[1 - \left(\frac{10352}{52960}\right)^{0,303}\right],$$

d'où

$$R = 2513$$

pour la pression interne de l'acide carbonique à 52960 kilogrammes et à 12°,84. Il résulte de là, pour celle du gaz à 10352 et à 7,79,

$$R = 2513 \left(\frac{10352}{52960}\right)^{1,303} = 299^{kg},55.$$

Le volume de l'acide carbonique à 0,76 ou 10333 et à zéro étant $\frac{1}{1,977414}$, celui de ce gaz à 7,79 et 10352 est très-sensiblement

$$V = \frac{1}{1,977414}\left(\frac{280,60}{272,85}\right)\left(\frac{10333}{10352}\right) = \frac{1,02649}{1,977414},$$

et il en résulte, pour la valeur de R à zéro et à 0,76,

$$R = 299,55 . 1,02649^{1,303} = 310^{kg},$$

ou, en réduisant en atmosphères,

$$R = 0^{atm},03,$$

valeur qui, comme on voit, est notablement plus faible que celle (516 kilogrammes ou $0^{atm},05$) que nous avions trouvée à l'aide des expériences de M. Regnault sur la compression du même gaz.

Nous aurons à discuter en temps et lieu, et comme il convient, cette anomalie tout au moins apparente. Passons d'abord à la solution du problème, celui de la détente d'un gaz ou d'une vapeur surchauffée, sans addition ni soustraction de chaleur et avec maximum de travail externe rendu.

Nous avons ici, non pas simplement

$$EK\theta = H,$$

comme dans le problème précédent, mais

$$EK\theta = H + F,$$

F étant le travail externe. Je n'ai pas besoin de dire que cette équation ne s'applique que jusqu'au point de saturation.

La pression totale (P + R) ayant pour expression générale

$$P + R = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0} \frac{T}{v},$$

on a, pour le travail élémentaire total,

$$dH + dF = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0} \frac{T}{v} dv,$$

et, comme nous avons aussi

$$dH + dF = + EK d\theta = - EK dT,$$

il vient

$$- EK \frac{dT}{T} = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0} \frac{dv}{v},$$

équation naturellement identique à celle de la détente des gaz parfaits, à la différence très-importante près qu'ici la pression est une somme (P + R) de deux pressions, l'une externe, l'autre interne. En intégrant, il vient

$$EK \log\left(\frac{T_0}{T_1}\right) = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T} \log\left(\frac{v_1}{v_0}\right).$$

Rien n'est plus facile que d'approprier cette équation à la vapeur d'eau, par exemple. Nous avons, en effet, à 100 degrés et à 1 atmosphère,

$$(P_0 + R_0) = 1^{atm},1061.10333 = 11429^{kg},$$
$$v_0 = 1,65442, \quad T = 372,85,$$
$$K = 0,4;$$

d'où il résulte

$$425,04 \log\left(\frac{372,85}{T}\right) = 50,713 \log\left(\frac{v}{1,65442}\right)$$

ou

$$\log\left(\frac{372,85}{T}\right) = 0,298312 \log\left(\frac{v}{1,65442}\right).$$

Cette équation nous donne immédiatement le volume que doit avoir la vapeur d'eau pour qu'en se détendant, sans addition de chaleur, de la température donnée T à celle de 372,85, elle tombe au point de saturation répondant à la pression atmosphérique.

Supposons la vapeur surchauffée à

$$240^\circ \quad \text{ou} \quad T_0 = 512{,}85$$

et, par suite,

$$\log\left(\frac{512{,}85}{372{,}85}\right) = 0{,}298312 \log\left(\frac{1{,}65442}{v}\right),$$

d'où

$$v = 0^{mc},56822.$$

La pression de cette vapeur nous est donnée par notre équation $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ appropriée à la vapeur d'eau, en y mettant ces valeurs de T et de v. On a ainsi

$$P = 0{,}004908013\,\frac{512{,}85}{0{,}56822} - 0{,}20398\left(\frac{1}{0{,}56822}\right)^{1{,}2983}$$

ou

$$P = 4^{atm},01.$$

Pendant l'automne de 1866, j'ai exécuté, en collaboration avec M. Cazin, une série d'expériences répondant exactement au problème que nous venons de résoudre théoriquement. Ces expériences ont été discutées dans tous leurs détails dans le tome X (4e série) des *Annales de Chimie et de Physique*. Je n'ai donc pas à y revenir ici, autrement que pour y puiser un exemple répondant à celui que nous venons de traiter.

De la vapeur d'eau à 200 degrés tombe au point de saturation répondant en moyenne à $0^m,745$, soit $0^{atm},98$, lorsque la pression initiale est $3^{atm},87$. On peut donc (*approximative-*

ment) admettre $3^{atm},9$ pour une chute de pression de $3^{atm},9$ à 1 atmosphère.

Dans une autre expérience où la chute de pression était plus considérable, où l'on avait $P_0 = 4^{atm},44$, il a fallu surchauffer à 256 degrés pour que la vapeur atteignît précisément le point de saturation (100 degrés) par la détente. Il vient donc, pour cette expérience,

$$\log\left(\frac{528,85}{372,85}\right) = 0,298312 \log\left(\frac{1,65442}{v}\right),$$

d'où

$$v = 0^{mc},51261,$$

et, par conséquent,

$$P = 0,00490801 3 . \frac{528,85}{0,51261} - 0,20398 \left(\frac{1}{0,51261}\right)^{1,2983},$$

ou

$$P = 4^{atm},578.$$

M. Cazin a exécuté aussi une série très-remarquable d'expériences sur la détente de l'acide carbonique qui s'écoule d'un réservoir où il est comprimé dans un autre où il l'est beaucoup moins : je ne puis que renvoyer mes lecteurs à ce beau travail. La conclusion générale qu'on en tire, au point où nous nous sommes placés jusqu'ici, c'est que R est *approximativement* homogène pour l'acide carbonique, comme pour les autres gaz et vapeurs que nous avons passés en revue. Il n'est toutefois pas facile de se servir des données de M. Cazin pour établir l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$; par suite de la méthode d'observation elle-même, R se trouve toujours avec des valeurs différentes dans une même équation, et je n'ai pas réussi, du moins sous une forme satisfaisante *physiquement*, et non pas seulement *algébriquement*, à obtenir des résultats suffisamment corrects.

Très-récemment M. Röntgen a exécuté, avec des soins tout particuliers, une suite d'essais sur la détente de divers gaz passant d'une pression à une autre très-peu différente. Il a eu recours à la méthode bien connue dont j'ai parlé déjà (t. I, p. 110), mais en y apportant des perfectionnements qui en rendent les résultats dignes de confiance.

M. Röntgen s'est servi de ses nombres pour établir le rapport $\frac{c_p}{c_v}$. Il a trouvé, pour l'acide carbonique à 19°,27 et à 0,7475 en moyenne, une valeur moyenne 1,3052. Au point de vue nouveau où nous nous sommes placés, la discussion des résultats de M. Röntgen nous présente toutefois les mêmes difficultés que celle des expériences de M. Cazin. La valeur théorique et rationnelle de c_p est bien

$$c_p = K + \frac{(P_0 + R_0)v_0}{KT_0E}.$$

Il semble donc qu'il suffise de poser

$$c_v = K, \quad \text{d'où} \quad \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0KE},$$

pour tirer immédiatement de là la valeur de R_0, répondant à v_0 et à T_0. Il n'en est nullement ainsi cependant, et la manière d'opérer expérimentalement ne peut pas nous donner $\frac{c_p}{c_v}$ sous forme rigoureuse.

Si nous supposons l'*attraction moléculaire absolument nulle* dans un gaz que nous laissons se détendre de p_0 à p_1, sans addition ni soustraction de chaleur, et que nous laissions ensuite revenir de sa température de détente T_1 à la température initiale T_0, on a bien, comme on l'a toujours posé,

$$\frac{\log p_0 - \log p_1}{\log p_0 - \log p_2} = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{P_0V_0}{c_v.ET_0},$$

p_2 étant la pression finale du gaz revenu de T_1 à T_0 sans changement de volume. Mais la supposition en italiques n'est, comme nous savons, rigoureusement juste pour aucun gaz, et pour l'acide carbonique elle n'est pas même approximative. En réalité nous devons poser (pour l'acide carbonique par exemple)

$$\frac{\log(P_0 + R_0) - \log(P_1 + R_1)}{\log(P_0 + R_0) - \log(P_2 + R_1)} = \frac{c_p}{c_v} = 1 + \frac{(P_0 + R_0)v_0}{T_0 EK} = 1,3052,$$

équation dans laquelle l'inconnue R a deux valeurs différentes. On pourrait à la vérité, sans trop d'erreur, poser $R_0 = R_1$, puisque, avec beaucoup de raison, M. Röntgen a eu soin de faire P_0 très-peu supérieur à P_1; je n'ai toutefois, à mon grand regret, pu exécuter ce genre de calcul à l'aide des indications données dans le Mémoire de l'auteur.

Lorsqu'on tire R_0 de l'équation

$$1,3052 = 1 + \frac{(P_0 + R_0)v_0}{KT_0 E},$$

on trouve

$$R = 0^{atm},115,$$

valeur sensiblement trop forte, mais tout aussi visiblement incorrecte.

§ VI.

Dilatation des gaz et des vapeurs à pression constante.

Lorsque, sans modifier la pression externe d'un gaz ou d'une vapeur, nous élevons la température du corps, le volume s'accroît. Il s'opère dans ce cas un travail externe et un travail interne. La quantité de chaleur ajoutée, divisée par l'élévation de température, est ce qu'on a appelé jusqu'ici *capacité des gaz à pression constante.*

Étudions de plus près ce quotient hétérogène.

L'expression générale de la dépense de chaleur, pour une élévation de température $(t_1 - t_0)$, est, au point de vue où nous nous sommes placés,

$$Q = K(t_1 - t_0) + AP_0(V_1 - V_0) + A\int_{t_0, v_0}^{t_1, v_1} R\,dv,$$

et, d'après les définitions admises longtemps, on a aussi

$$\frac{Q}{t_1 - t_0} = c_p.$$

Il est clair qu'en toute hypothèse ce quotient ne peut avoir un sens correct que si l'on admet *a priori*

$$\frac{AP_0(V_1 - V_0) + A\int R\,dv}{t_1 - t_0} = \text{const.};$$

autrement il n'exprime qu'une moyenne incorrecte et sans signification physique : aussi incorrecte que celle qu'on aurait si, par exemple, pour avoir la vitesse d'un corps qui tombe, on divisait la hauteur de chute par le temps.

Évaluons d'abord exactement Q, et, au lieu de rester dans les généralités, faisons de suite une application à la vapeur d'eau.

Nous avons ici tout d'abord

$$A\int_{v_0}^{v_1} R\,dv = \frac{10333.0,20398}{425}\int v^{-1,2983}\,dv$$

$$= 16,6254\left(\frac{1}{v_0^{0,2983}} - \frac{1}{v_1^{0,2983}}\right)$$

ou

$$AH = 16,6254(v_0^{-0,2983} - v_1^{0,2983});$$

et d'ailleurs

$$K = 0,4,$$

d'où

$$Q = 0,4(t_1 - t_0) + \frac{P_0(V_1 - V_0)}{425}$$
$$+ 16,6254(v_0^{-0,2983} - v_1^{-0,2983}).$$

Supposons que 1 kilogramme de vapeur d'eau à 1 atmosphère et à $100^0 = t_0$ soit échauffé d'abord de manière que le volume $1^{mc},6554$ croisse de $\frac{1}{10}$ ou devienne $1^{mc},82095$, et puis de manière qu'il croisse de 1 à 1, 5, ou devienne 2,4831. Nous aurons, pour le premier cas,

$$1^{atm} = 0,004908013 \frac{T}{1,820945} - 0,20398 . 1,82095^{-1,2983},$$

d'où

$$T = 405^0,77, \quad t = 132^0,92$$

et, pour le second cas,

$$1^{atm} = 0,004908013 \frac{T}{2,4831} - 0,20398 . 2,4831^{-1,2983};$$

d'où

$$T = 537^0,61, \quad t = 264^0,76.$$

Il vient aussi, pour le premier cas,

$$AH = 16,6254(1,6554^{-0,2983} - 1,82095^{-0,2983}),$$

d'où

$$AH = 0^{cal},4012$$

et, pour le second cas, tous calculs faits,

$$AH = 1,6298.$$

Il résulte de là enfin, pour le premier cas,

$$Q = 0,4(132,92 - 100) + \frac{10333}{425}(1,82095 - 1,6554)$$
$$+ 0,4012 = 17^{cal},594,$$

et, pour le second, tous calculs faits,

$$Q_1 = 87^{cal},657.$$

Si l'on retranche Q_0 de Q_1 et si l'on divise par

$$(264176 - 132,92),$$

il vient

$$c_p = 0,53.$$

Cette valeur est un peu plus forte que celle qu'a trouvée M. Regnault (0,48), dans les conditions de température et de volume que nous avons admises. Cette différence ne doit pas nous étonner, si nous avons égard au grand nombre d'éléments divers, et quelques-uns incertains, qui entrent dans notre équation (Q). Le fait essentiel qui ressort de notre équation, c'est que le rapport $\frac{Q_1 - Q_0}{t_1 - t_0}$ varie avec la température, mais fort peu, si peu que, dans des expériences même aussi précises que celles de M. Regnault, les variations se confondent avec les erreurs inévitables de l'observation.

Cherchons, sous forme générale, la valeur proprement dite de c_p, celle qui répond à une température t, pour une variation infiniment petite dt.

Nous avons

$$dQ = K\,dt + (P + R)\,dv = K\,dt + A\left[P + R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}\right]dv,$$

d'où

$$\frac{dQ}{dt} = c_p = K + A\left[P + R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}\right]\frac{dv}{dt}.$$

Mais de

$$P = \frac{(P^0 + R_0)\,v_0}{T_0}\cdot\frac{T}{v} - R_0\left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$$

on tire

$$Pv = (P_0 + R_0)\,v_0\cdot\frac{T}{T_0} - R_0\,v_0^{\,1+\alpha}.v^{-\alpha}.$$

En faisant P = const. et différentiant, on a

$$\left[P - \alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}\right] \frac{dv}{dt} = \frac{(P_0 + R_0) v_0}{T_0},$$

d'où

$$\frac{dv}{dt} = \frac{dv}{dT} = \frac{(P_0 + R_0) v_0}{T_0} \cdot \frac{1}{P - \alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}}$$

et, par conséquent,

$$c_p = K + \frac{A(P_0 + R_0) v_0}{T_0} \cdot \left[\frac{P + R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}}{P - \alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}}\right].$$

Si nous supposons P constant, nous pouvons, en faisant croître la température, faire croître comme il nous plaît v *à partir du point de saturation* t, répondant à la pression P. Les deux termes $R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ et $-\alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ vont alors en diminuant, et la fraction entre parenthèses converge vers

$$\frac{P + 0}{P - 0} = 1,$$

et, par conséquent, c_p converge avec la valeur constante

$$c_p = K + \frac{A(P_0 + R_0) v_0}{T_0},$$

expression qui répond à celle qu'on a toujours admise pour les gaz, en posant $R = 0$ et $v = V$. Le résultat auquel nous arrivons est donc tout à fait rationnel. Appliquée à la vapeur d'eau et réduite en nombres, notre équation donne

$$c_p = 0,5119$$

pour la valeur limite où c_p devient constant.

Il suit aussi de l'équation ci-dessus que c_p *croît* à mesure que la température *s'abaisse* et que le *maximum* est atteint au

point de saturation. En effet, à mesure que v diminue, le terme additif $R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ et, par suite, $P + R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ s'accroissent; le terme soustractif $-\alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ s'accroît aussi, mais au contraire, par suite, $P - \alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}$ diminue, et, par conséquent, la valeur de la fraction croît à mesure que v diminue.

Il nous est facile, du moins pour la vapeur d'eau en particulier, de trouver la valeur de c_p répondant au point de saturation pour une pression quelconque. On a, en effet, très-approximativement, pour cette vapeur,

$$P = \frac{B}{V^d} \quad \text{ou} \quad V = \left(\frac{B}{P}\right)^{\frac{1}{d}}.$$

Mais, pour des pressions modérées (ne dépassant pas 15 atmosphères par exemple), nous pouvons sans erreur sensible écrire

$$\frac{v_0}{v} = \frac{V_0}{V} = \frac{u_0}{u}.$$

Il résulte de là

$$u = \left(\frac{B'}{P}\right)^{\frac{1}{d}}.$$

Sous forme numérique, on a

$$\frac{u_0}{u} = P^{0,94221}.$$

La pression étant exprimée en atmosphères, on a ainsi, en substituant à $\frac{v_0}{v}$ cette valeur,

$$\frac{P + R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}}{P - \alpha R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{1+\alpha}} = \frac{P + 0,1062\, P^{(1+\alpha)0,94221}}{P - \alpha\, 0,1062\, P^{(1+\alpha)0,94221}},$$

et, comme $1 + \alpha = 1,2983$ et $\alpha = 0,2983$, il en résulte enfin, toutes substitutions et réductions numériques achevées,

$$c_p = 0,4 + 0,11933 \left(\frac{1 + 0,1062 P^{0,2233}}{1 - 0,03168 P^{0,2232}}\right).$$

Il résulte de là, pour la vapeur d'eau

A 100 degrés et 1 atmosphère . . $c_p = 0,536$
A 200 degrés et $15^{atm},38$. . . . $c_p = 0,552$

La valeur de c_p, pour la vapeur d'eau saturée, croît donc avec la pression, mais très-lentement.

Je n'ai pas besoin de faire remarquer que toutes ces valeurs de c_p ne doivent être considérées que dans leur sens relatif, *dans leur marche,* et non dans leur sens absolu. Ainsi que je l'ai déjà dit, trop d'éléments expérimentaux peu certains entrent dans nos équations pour qu'il en puisse être autrement. Ces dernières considérations, déjà importantes quant à la vapeur d'eau, rendent l'application de nos équations impossible quant à d'autres vapeurs.

§ VII.

Échauffement des gaz et des vapeurs à volume constant. Conclusions générales.

Au point de vue de l'expérience comme à celui de la théorie, la question qu'indique le titre de ce paragraphe est une des plus difficiles qui se puissent présenter pour le moment; et, dans le domaine de l'observation, les données les plus élémentaires et les plus indispensables nous font défaut. Nous sommes condamnés ici à répondre à la question par à peu près.

J'ai déjà dit à plusieurs reprises que, si R était rigoureusement homogène, c'est-à-dire si tous les atomes qui constituent un corps étaient sollicités les uns vers les autres de la même manière, en toutes directions, nos lois universelles $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ seraient absolument rigoureuses elles-mêmes. Dans ce cas, il est évident que R serait une fonction exclusive de v; il ne pourrait s'opérer aucun travail interne dans un gaz dont le volume v ou V serait tenu invariable, et l'on aurait, par conséquent,

$$c_v = K = \text{const.}$$

Si, comme il en est réellement, R n'est pas rigoureusement homogène, s'il ne l'est qu'approximativement, il ne s'ensuit ni que c_v soit nécessairement différent de K, ni que ce terme soit une variable. Pendant l'échauffement d'un gaz (disons d'un corps quelconque) tenu à volume constant par une pression croissante et suffisante, il peut, en effet, s'opérer dans les molécules ou groupes d'atomes simples, et entre les centres de gravité des molécules elles-mêmes, des travaux positifs et négatifs, qui se compensent de telle sorte que la quantité de chaleur que prend l'unité de poids d'un corps pour s'échauffer de t_0 à t_1 reste réellement $K(t_1 - t_0)$. Le fait inverse conduit à un résultat plus précis; en d'autres termes, si l'on suppose c_v variable, ou si l'on suppose seulement $c_v >$ ou $<$ K, quoique constant, il en résulte forcément que R cesse d'être homogène. Les suppositions

$$c_v = \text{var.} \quad \text{ou} \quad c_v >< K$$

impliquent, en effet, un ensemble de travaux positifs et négatifs qui ne se compensent pas, et impliquent, par conséquent,

aussi l'existence d'un ensemble de forces agissant *inégalement* entre les atomes et les molécules.

La détermination directe de la valeur de c_v, la constatation de sa constance ou de sa variabilité me semblent être l'un des problèmes de Physique expérimentale les plus difficiles. Pour certains gaz, pour l'acide carbonique entre autres, le problème peut-être n'est pas insoluble. En mêlant, par exemple, des proportions bien déterminées de ce gaz avec de l'oxygène et de l'oxyde de carbone, eux-mêmes entre eux dans le rapport nécessaire pour produire de l'acide carbonique, et en enflammant ce mélange dans un vase fermé, résistant, construit de façon à indiquer la pression maxima de l'acide carbonique au moment de la combustion, on connaîtrait la température du gaz ; et comme, par les beaux travaux de MM. Favre et Silbermann, on connaît aussi la quantité de chaleur produite par cette combustion, on saurait immédiatement l'élévation de température de l'acide carbonique à volume constant due à une addition connue de chaleur. Cette expérience serait analogue à celle que Bunsen a faite sur divers mélanges de gaz détonants pour déterminer la température maxima due à la combustion [1]. Le grand physicien n'a opéré que sur des mélanges d'oxyde de carbone et d'oxygène, avec l'un ou l'autre, ou avec de l'azote en excès, et non avec de l'acide carbonique en excès ; sans cette lacune, ce beau travail nous permettrait de résoudre la question et de déterminer c_v pour l'acide carbonique du moins. Mais le nombre des gaz que l'on pourrait soumettre à ce genre d'expériences est extrêmement limité.

Une autre méthode expérimentale indirecte, il est vrai,

---

[1] *Annales de Poggendorff*, t. CXXXI, t. XI de la 5e série, p. 161; 1867.

nous permet de reconnaître si c_v est constant ou non. Notre loi

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0}\frac{v_0}{v}$$

conduit à

$$P = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0}\frac{v_0}{v} - R_0,$$

lorsqu'on suppose que T varie, tandis que v reste constant et égal à v_0 : R, en effet, doit rester, dans ce cas, constant aussi et égal à R_0. Il résulte de là que la pression externe d'un gaz ou d'une vapeur que nous échauffons successivement, à volume constant, doit croître par différences égales, si la température croît aussi par différences égales. Il vient, en effet, si l'on pose $P_2 - P_1 = P_1 - P_0 = \delta P$, $T_2 - T_1 = T_1 - T_0 = \delta T$,

$$\delta P = \frac{P_0 + R_0}{T_0}\delta T = B\delta T.$$

Dans cet ordre d'expériences, relativement faciles, les faits nous font encore défaut. M. Regnault (¹) a examiné à ce point de vue l'acide carbonique seul (parmi les gaz à pression interne notable); mais l'accroissement de pression à volume constant n'a été mesuré que par une seule variation de température ($0 \equiv 100$); il n'est donc pas possible de constater si l'on a

$$\delta P = B\delta T.$$

Ces expériences n'en ont pas moins une grande importance, car elles nous permettent de calculer R_0 pour quatre densités différentes :

$$\delta = 1{,}973433, \quad \delta = 2{,}3444, \quad \delta = 4{,}53416, \quad \delta = 9{,}3379.$$

(¹) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, t. XXIX, p. 112.

On trouve, à l'aide du tableau de M. Regnault, en résolvant l'équation $(P_1 + R_0) = (P_0 + R_0)\,1{,}3665$, pour les valeurs de R répondant à ces densités :

$$R = 0{,}0055^{\text{atm}}, \qquad P = 0{,}998^{\text{atm}},$$
$$R = 0{,}0096, \qquad P = 1{,}188,$$
$$R = 0{,}0546, \qquad P = 2{,}293,$$
$$R = 0{,}251, \qquad P = 4{,}7225.$$

Les deux premières valeurs de R sont beaucoup plus faibles que celles que donne l'équation

$$R = R_0 \left(\frac{\delta}{\delta_0}\right)^{1+\alpha},$$

et ne concordent d'ailleurs non plus avec les résultats que donnent les recherches de M. Joule. Les deux dernières, au contraire, s'accordent très-tolérablement avec notre équation.

J'ai, de mon côté, fait un grand nombre d'expériences sur la vapeur d'eau, à diverses densités, tenue à volume constant et échauffée successivement de t à $t + \delta t$, $t + 2\delta t, \ldots$, au-dessus du point de saturation. On verra (§ III du Chapitre VI) une série d'expériences faites dans le même sens sur les vapeurs d'éther, d'alcool, de benzine, de sulfure et de bichlorure de carbone. Le lecteur connaît déjà les résultats de mes recherches ; ils concordent, autant qu'il était permis de l'espérer, entre eux et avec l'équation

$$P = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0} - R_0.$$

Il en est de même des résultats qu'ont donnés les autres vapeurs. Je dis *autant qu'il était permis*.... Il serait fastidieux de parler des mille et mille tâtonnements auxquels j'ai eu à recourir dans la construction des appareils, dans la conduite

des expériences, etc., etc., pour arriver à des résultats réguliers et dignes de quelque confiance. La concordance de l'équation $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ avec les résultats d'expériences où la densité de la vapeur d'eau, entre autres, a été portée successivement de $0^{kg},5$ à 8 kilogrammes, et où les températures pour une même densité ont été portées successivement (de 10 en 10 degrés ou de 20 en 20 degrés) fort au-dessus du point de saturation, cette concordance, dis-je, est significative; elle nous autorise à dire que, pour la vapeur d'eau tout au moins, la valeur de R reste à fort peu près constante, quelle que soit la température, tant que v ne varie pas, et elle nous autorise à admettre, par contre-coup, que c_v est à bien peu près constant et égal à $K = 0,4$.

Je discuterai, dans un Chapitre distinct, et sous une forme beaucoup plus générale, la validité de l'équation universelle $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et de son corollaire $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$: nous aurons d'abord à l'étendre bien plus encore que nous ne l'avons fait jusqu'ici. Je m'arrête, pour terminer ce Chapitre, à ce qui ressort à la fois de plus neuf et, en apparence, de plus bizarre dans l'ensemble des phénomènes que nous avons passés en revue.

Un fait frappant qui ressort de notre étude, c'est que les gaz et les vapeurs sont doués d'*une cohésion réelle*. Cet énoncé semble à première vue paradoxal, alors qu'il concerne des corps dont les parties sont continuellement dans un état de répulsion réciproque tel, qu'ils remplissent instantanément l'espace vide, si grand qu'il soit, qui leur est offert. Lorsque nous y regardons d'un peu plus près, cet énoncé reprend très-promptement un sens naturel. Remarquons, en effet, que ce qui constitue pour nous la pression d'un gaz n'est autre chose que l'intensité de la puissance répulsive de la chaleur (en toute hypothèse sur sa nature) diminuée de l'intensité de l'en-

semble des forces internes qui tendent à réduire le volume : tant que la première de ces puissances surpasse la seconde, le corps tend à augmenter de volume et exerce en tous sens une pression sur les parois du vase qui le contient. Notre terme R, qui n'est que la mesure de la somme des forces attractives internes, est toujours plus petit, et en général beaucoup plus petit (dans les vapeurs même saturées) que la valeur de la force répulsive du calorique. L'expression de celle-ci est

$$\mathfrak{P} = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0}\frac{v_0}{v}.$$

La pression externe de la vapeur ou du gaz, au contraire, est

$$P = (P_0 + R_0)\frac{v_0}{v}\frac{T}{T_0} - R.$$

Comme nous n'avons directement que la notion de P et nullement celle de $\mathfrak{P}$, nous sommes d'abord portés à croire que R n'existe pas. Ce terme, quoique petit relativement à P dans les gaz et les vapeurs, prend cependant, dans ces dernières, des valeurs dont la grandeur est frappante. Dans la vapeur d'eau à $15^{atm},38$ et 200 degrés, par exemple, il s'élève à 3 atmosphères !

Nous voyons que, quand nous tenons compte de ce terme, quand nous le réunissons à P, nous arrivons à une loi $\left(\frac{\Theta}{T} = \omega\right)$ qui, pour les gaz et les vapeurs, même au point de saturation, traduit aussi fidèlement les relations de T, V et P que le faisait l'ancienne loi de Mariotte quant aux gaz raréfiés. Cette nouvelle forme de la loi de Mariotte et Gay-Lussac se présente elle-même à nous comme une loi troublée. Mais, avant de nous occuper de la nature de ces perturbations, nous devons étendre encore davantage l'application de la loi prise telle quelle.

CHAPITRE V.

EXTENSION DE LA LOI $\frac{\Theta}{T}$ AUX LIQUIDES.

Nous avons vu que la loi $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$, en raison de la non-homogénéité absolue de R ou de la somme des attractions internes, ne peut traduire qu'approximativement les phénomènes généraux auxquels donnent lieu les gaz et les vapeurs. Nous avons reconnu, toutefois aussi, que l'approximation donnée par cette loi troublée dépasse singulièrement, quant aux vapeurs saturées elles-mêmes, celle que donnait la loi de Mariotte et Gay-Lussac (non corrigée), quant aux gaz les plus raréfiés. Comme le théorème

$$P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi) \quad (\omega)$$

ne peut s'appliquer ni aux liquides, ni aux solides, il est évident que la loi complexe $\left(\frac{\Theta}{T} \equiv \omega\right)$ ne pourra non plus s'étendre à ces deux états, et nous devrons nous borner à l'application de la loi simple

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{(V_0 - \Psi)}{(V - \Psi)} \cdot \frac{T}{T_0} \quad \left(\frac{\Theta}{T}\right).$$

Mais, puisque l'homogénéité de R n'est déjà plus absolue dans les vapeurs, il est clair que, à bien plus forte raison, elle ne pourra l'être que beaucoup moins encore dans les liquides, et qu'ainsi nous devons nous attendre à une approxi-

mation bien moins grande dans les résultats, même les plus favorables, donnés par $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$. Toutefois, par des raisons sur lesquelles je reviendrai plus tard comme il convient, mais que chacun peut entrevoir déjà par lui-même, il est manifeste que ces résultats, si différents qu'ils puissent sembler d'abord de la réalité absolue, auront aussi un caractère bien plus décisif quant au sens de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$. Analysons un à un, comme nous l'avons fait pour les gaz, les divers termes qui entrent dans cette loi.

§ I.

Méthode générale de détermination de la pression R *dans les liquides.*

Déjà, dans les vapeurs saturées et même dans les gaz fortement comprimés, nous ne pouvons pas faire abstraction de l'attraction moléculaire traduite par la somme R. Nous allons voir que dans les liquides cette variable prend des valeurs colossales.

Reprenons notre équation générale

$$Q = Kt + AF + AH.$$

Si nous supposons constante la pression externe P, à laquelle le liquide est soumis, pression alors naturellement supérieure, ne fût-ce que de (dP) à la tension du liquide et de sa vapeur saturés, il vient, en différentiant,

$$dQ = K\,dt + A(P + R)\,dv,$$

et, comme $dv = dw$ (par hypothèse), nous avons

$$E\left(\frac{dQ}{dt} - K\right) : \frac{dw}{dt} = P + R \quad \text{ou} \quad E(c - K) : \frac{dw}{dt} = P + R.$$

Étant connus le coefficient de dilatation (élémentaire) et la loi de variation de la capacité calorifique vulgaire d'un liquide, nous connaissons donc immédiatement la valeur de $(P + R)$, et, par suite, celle de R à chaque température voulue.

Faisons de suite quelques applications de cette équation.

Les expériences de M. Regnault nous ont appris que, pour l'eau, on a très-sensiblement, de zéro à 230,

$$\frac{dq}{dt} = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

D'après M. Kopp, on a, de 50 à 75,

$$w = 1 + 0,00005916t + 0,0000031849t^2 + 0,000000072848t^3;$$

de 75 à 100,

$$w = 1 + 0,00008645t + 0,0000031892t^2 + 0,000000024487t^3,$$

le volume à zéro étant pris pour unité.

D'après mes propres recherches [1], on a, de 100 à 200 degrés,

$$w = 1 + 0,00009348687t + 0,00000335965 5t^2 + 0,000000000218411t^3,$$

le volume à 4 degrés étant pris pour unité.

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XI. J'avais exprimé w en une équation de la forme

$$w = 1 + at + bt^2 + ct^3 + dt^4.$$

Entre 100 et 200 degrés, les équations à trois coefficients que je donne dans le texte suffisent.

Ces trois équations empiriques nous donnent

$$\frac{dw}{dt} = \begin{cases} 0,00005916 + 0,0000063698t \\ \qquad\qquad + 0,0000000021854 4t^2, \\ 0,00008645 + 0,0000063784t \\ \qquad\qquad + 0,0000000083461t^2, \\ 0,00009349 + 0,0000067193 1t \\ \qquad\qquad + 0,0000000006551 4t^2. \end{cases}$$

En introduisant dans l'équation

$$c - K\frac{dw}{dt} = P + R$$

les valeurs qu'on obtient pour c et $\frac{dw}{dt}$ à l'aide des formules empiriques précédentes, on trouve

A 50°	P + R =	57485^{atm},
A 60°		47896,
A 100°		32660,
A 150°		23078,
A 200°		18097.

Ces nombres, je me hâte de le dire, ne peuvent être que des approximations; ils semblent, au premier abord, presque fictifs; ils répondent cependant, nous nous en convaincrons bientôt, à la réalité physique des choses. Ils nous montrent les valeurs colossales d'une force que, dans les liquides comme dans les gaz, nous étions portés à croire nulle, ou du moins insignifiante. Ils nous montrent en même temps avec quelle rapidité l'intensité de cette force décroît à mesure que w, disons $(w - \Psi)$, s'accroît, à mesure que les centres de gravité des molécules s'écartent entre eux.

En appliquant à l'alcool, à l'éther sulfurique, au sulfure et au bichlorure de carbone le mode de calcul précédent, et en employant pour cela les formules empiriques que j'ai indiquées il y a quelques années déjà [1], on arrive aux résultats suivants :

	Sulfure de carbone.	Bichlorure de carbone.	Alcool.	Éther.
50°.....	5937^{atm}	6155^{atm}	6952^{atm}	2307^{atm}
100°.....	5185	5295	6091	2943
150°.....	4021	4185	6091	2073
200°.....	2910	3341	5343	1861

Quoique beaucoup plus faible que pour l'eau, la grandeur (P + R) conserve encore dans tous ces cas si divers des valeurs très-considérables. Les réflexions que j'ai faites plus haut déjà s'appliquent *a fortiori* quant aux exemples précédents. En raison de l'incertitude qui règne sur les vraies va-

---

[1] Dans mon Mémoire inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, j'ai donné les valeurs de w et de q sous forme d'équations du quatrième degré en t. Pour plus de promptitude dans les calculs, je donne ici les équations équivalentes au troisième degré seulement pour le sulfure et le bichlorure de carbone. Elles sont suffisamment exactes encore :

Sulfure de carbone.

$$w = 0{,}0007733234\,\{1 + t[0{,}0011914564 + t(0{,}0000005763763 + t\,0{,}00000001381596 9)]\}^{mc},$$

$$\frac{dw}{dt} = 0{,}0007733234\,(0{,}0011914564 + 0{,}0000011527526\,t + 0{,}00000004144780 7\,t^2),$$

$$q = 0{,}009817286\,t - 0{,}0001083810 6\,t^2 + 0{,}0000003642 54\,t^3,$$

$$c = 0{,}009817286 - 0{,}0002167621 2\,t + 0{,}0000010927 62\,t^2.$$

Bichlorure de carbone.

$$w = 0{,}61356092\,\{1 + t[0{,}0011655738 + t(0{,}0000006093125 + t\,0{,}00000001316087 5)]\},$$

$$\frac{dw}{dt} = 0{,}61356092\,(0{,}0011655738 + 0{,}0000012186 25\,t + 0{,}00000003948262 5\,t^2),$$

$$q = 0{,}0085502288\,t - 0{,}0000955593\,t^2 + 0{,}0000003200852 2\,t^3,$$

$$c = 0{,}0085502288 - 0{,}0001911186\,t + 0{,}0000009602556 6\,t^2.$$

leurs de $\frac{dq}{dt}$ et $\frac{dw}{dt}$, il est impossible d'attendre de l'équation $(c - K) : \frac{dw}{dt} = P + R$ autre chose que des approximations, R fût-il même, contrairement à la réalité, parfaitement homogène, même dans les liquides. On voit, par exemple, que les valeurs de R, dans l'alcool, l'éther, etc., ont une marche rétrograde à partir de 100 degrés : il est tout aussi permis d'attribuer cette espèce de contradiction ou d'anomalie aux valeurs fautives de c et $\frac{dw}{dt}$, que j'ai dû employer, qu'à l'hétérogénéité de R. Toutefois, pris tels quels, nos nombres conduisent encore aux conséquences les plus remarquables. C'est ce dont le lecteur va se convaincre bientôt.

§ III.

Méthode générale de détermination du volume atomique Ψ.

En ce qui concerne les gaz et les vapeurs, du moins aux pressions modérées auxquelles ces corps ont été étudiés expérimentalement, nous avons pu nous dispenser d'avoir égard à la constante Ψ. Le volume spécifique V de la vapeur même la plus comprimée est encore fort grand relativement au volume immuable de la somme des atomes qui constituent ces corps. La faute, d'ailleurs certaine, que nous avons commise en posant

$$V - \Psi = V - w = u \quad \text{ou même} \quad V = \upsilon,$$

se confondait dans les erreurs inévitables dues au défaut d'exactitude des éléments expérimentaux dont nous disposions, et dans celles qui relèvent de la non-homogénéité de R.

Nous ne saurions plus procéder ainsi quant aux liquides.

Ici Ψ devient, au contraire, très-grand par rapport au volume spécifique w et, par conséquent, par rapport au volume interatomique $v = w - \psi$, qui constitue la seule partie variable du corps.

Pour aller plus vite au but, je vais admettre *a priori* que l'expression

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{v_0}{v} \cdot \frac{T}{T_0}$$

est effectivement la loi naturelle et universelle qui régit les relations de w, T et $(P + R)$; et puis nous *jaugerons* en quelque sorte sa validité par une suite d'applications bien faites.

Supposons connues deux valeurs de $(P + R)$ et des volumes spécifiques correspondants. Désignons-les par

$$(P_0 + R_0) = \mathfrak{P}_0, \quad w_0, \quad T_0,$$
$$(P_1 + R_1) = \mathfrak{P}_1, \quad w_1, \quad T_1.$$

Il vient

$$\frac{P_1 + R_1}{P_0 + R_0} = \frac{w_0 - \Psi}{w_1 - \Psi} \cdot \frac{T_1}{T_0},$$

d'où l'on tire

$$\Psi = \frac{\mathfrak{P}_1 T_0 w_1 - \mathfrak{P}_0 T_1 w_0}{\mathfrak{P}_1 T_0 - \mathfrak{P}_0 T_1}.$$

Il est évident que, si cette équation nous donnait Ψ constant pour des valeurs quelconques de $\mathfrak{P}_1$, w_1, $\mathfrak{P}_0$, w_0, nous pourrions en conclure non-seulement que R est homogène, mais que la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ est rigoureuse. Il est tout aussi évident que, si les valeurs Ψ subissent des variations, l'amplitude de celles-ci nous permettra de juger et de l'homogénéité de R et de la validité du caractère rationnel de $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

Faisons donc quelques applications convenables au liquide le mieux étudié jusqu'ici.

Je prends, pour établir nos équations, les valeurs de w et $\frac{dw}{dt}$ qui méritent le plus de confiance, celles qu'on tire des formules de M. Kopp, entre 50 et 100 degrés, et des miennes de 100 à 150 degrés. Au delà de la température 180 degrés, que je n'ai pas dépassée dans mes expériences, les valeurs de w $\left(\text{et de } \frac{dw}{dt}\right)$ deviennent nécessairement fautives.

A 50 et à 60 degrés, on a

$$\text{A } 50^\circ \ldots \quad w = 0^{mc},0010119594, \quad \frac{dw}{dt} = 0,0000004323 41,$$

$$\text{A } 60^\circ \ldots \quad w = 0^{mc},001016718, \quad \frac{dw}{dt} = 0,0000005209,$$

On a aussi

$$\text{A } 50^\circ \ldots\ldots\ldots \quad c - K = 0,60425$$
$$\text{A } 60^\circ \ldots\ldots\ldots \quad c - K = 0,60564$$

Il résulte de là, comme nous avons déjà vu,

$$\text{A } 50^\circ \ldots\ldots\ldots \quad P + R = 57485^{atm}$$
$$\text{A } 60^\circ \ldots\ldots\ldots \quad P + R = 47896^{atm}$$

A l'aide de ces diverses valeurs, notre équation générale nous donne

$$\Psi = 0^{mc},0009919 \quad \text{ou} \quad 0^{lit},9619.$$

Pour nous faire une idée de l'approximation de l'équation (Ψ), substituons à $\mathfrak{P}_0$, w_0, $\mathfrak{P}_1$, w_1 d'autres valeurs.

A 100 degrés, nous avons déjà trouvé

$$P + R = 32660^{atm}.$$

A 110, on a

$$c - K = 0,61529, \quad \frac{dw}{dt} = 0,00000083921;$$

on tire de là

$$P + R = 30156^{atm}.$$

Les valeurs de w sont

A 100°. . . . . $w = 1,0431501^{lit}$

A 110°. . . . . $w = 1,05119481$

et l'on a, par suite,

$$\Psi = \frac{30156.1,05119481.372,85 - 32660.1,0431501.382,85}{30156.372,85 - 32660.382,85} = 0^{lit},9714,$$

au lieu de

$$\Psi = 0^{lit},9919.$$

Ces nombres varient; mais, si l'on a lieu d'être étonné de quelque chose, c'est de la faible amplitude de cette variation. D'une part, en effet, d'après la méthode de calcul employée, la non-homogénéité de R transforme en apparence la constante Ψ en une variable; d'autre part aussi, il entre dans le calcul trois éléments, $\left(\frac{dq}{dt}\right)$, w et $\frac{dw}{dt}$, dont la détermination, en définitive, repose directement ou indirectement sur des expériences des plus difficiles, et dont l'inexactitude inévitable frappe, en s'amplifiant, la valeur calculée de Ψ. L'existence d'un volume atomique invariable et la grandeur considérable de ce volume par rapport à celui du liquide pris à zéro ressortent évidemment de nos nombres.

D'après mes expériences, on a

	Sulfure.	Bichlorure de carbone.
A 50°. . . .	$w = 0,821839^{lit}$	$w = 0,6512615$
A 100°. . . .	$w = 0,880599$	$w = 0,6968884$
A 150°. . . .	$w = 0,957614$	$w = 0,7564971$

Nous avons trouvé ci-dessus :

	Sulfure de carbone.	Bichlorure de carbone.
A 50° . . .	$P + R = 5937^{atm}$	$P + R = 6155^{atm}$
A 100° . . .	$P + R = 5185$	$P + R = 5291$
A 150° . . .	$P + R = 4021$	$P + R = 4185$

En partant des valeurs de w, et $\mathfrak{P}$ répondant à 50 et à 150 degrés, nous arrivons, à l'aide de notre équation générale, à

$$\Psi = 0,676443^{lit} \text{ pour le sulfure de carbone,}$$
$$\Psi = 0,53765 \text{ pour le bichlorure de carbone.}$$

Déterminons, à l'aide de ces diverses données, les volumes que devraient occuper nos liquides à 100 degrés, si notre méthode de calcul était rigoureuse sous tous les rapports.

Nous avons

$$w_1 - \Psi = \frac{\mathfrak{P}_0 (w_0 - \Psi) T_1}{\mathfrak{P}_1 . T_0},$$

d'où, en écrivant

$$\mathfrak{P}_1 = 5185^{atm}, \quad T_1 = 372,85,$$

on tire, pour le sulfure de carbone,

$$w - 0,676443 = 0,192267$$

et, par suite,

$$w = 0^{lit},8687.$$

Pour le bichlorure, on trouve, en posant,

$$w = 0,53765 + \frac{6155}{5291} \cdot \frac{(0,651262 - 0,53765) 372,85}{5291 . 322,85} = 0^{lit},690282$$

Pour le sulfure, mes expériences directes ont donné

$$w = 0^{lit},8806$$

et, pour le chlorure,

$$w = 0^{\text{lit}},6969.$$

On voit que ces valeurs expérimentales, la seconde surtout, diffèrent fort peu des valeurs théoriques obtenues par la voie la plus détournée.

§ III.

Lois de compression et de contraction des liquides, tirées de $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

Des résultats comme ceux auxquels nous venons de parvenir avec trois corps aussi différents que l'eau, le sulfure et le bichlorure de carbone, ne peuvent laisser aucun doute dans notre esprit, non-seulement quant à l'existence et à l'universalité de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, mais même quant à l'approximation à laquelle conduisent ses applications dans les cas où l'on était le moins en droit de s'y attendre. Cette conclusion, sur laquelle ici je ne m'arrête encore qu'en passant, prendra un caractère de plus en plus positif par ce qui va suivre.

Cherchons la loi de dilatation et de contraction qui doit régir les liquides (et j'ajoute les solides), lorsque, sans modifier la pression externe à laquelle ils sont soumis, nous y ajoutons ou nous en retranchons de la chaleur.

Notre équation générale

$$Q = Kt + A(F + H)$$

conduit, comme nous avons vu à plusieurs reprises déjà, à

$$(dQ : dt - K) = A(P + R) : \frac{dw}{dt}.$$

Supposons connu $\frac{dQ}{dt}$ en fonction de t ou de T, et à la place de (P + R) écrivons sa valeur

$$P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{w_0 - \Psi}{w - \Psi}\right) \cdot \frac{T}{T_0}.$$

Il vient

$$c - K = \frac{(P_0 + R_0)(w_0 - \Psi)}{E.T_0} \cdot \frac{T.dw}{(w - \Psi).dT},$$

d'où

$$\int_{T_0}^{T} (c - K)\frac{dT}{T} = \frac{(P_0 + R_0)v_0}{ET_0} \cdot \log\left(\frac{w - \Psi}{w_0 - \Psi}\right),$$

en intégrant le membre droit entre les limites w_0 et w, qui répondent à T_0 et T. Puisque nous supposons c connu en fonction de T (ou t), le membre gauche s'intégrera lui-même facilement par la substitution de φT à c.

Nous avons, quant à l'eau prise comme premier exemple de vérification :

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

On tire de là

$$c - K = 0,6 + 0,00004t + 0,0000009t^2,$$

et puis, toutes réductions faites,

$$\begin{aligned} 1,51071 \log\left(\frac{T}{372,85}\right) &- 0,00045113(T - T_0) \\ &+ 0,00000045(T^2 - T_0^2) \\ &= 0,413898 \log\left(\frac{v}{0,0008662}\right), \end{aligned}$$

en prenant pour point de départ l'eau à 100 degrés.

Si nous posons $T = 422,85$ (ou $t = 150°$), l'équation donne

$$w = v + \Psi = 1^{lit},0884.$$

Mes expériences directes conduisent à

$$w = 1^{lit},09.$$

L'erreur s'élève seulement à

$$\frac{0,09 - 0,088}{0,09} = 2 \text{ pour } 100.$$

Prenons le sulfure de carbone pour second exemple. En procédant exactement, comme nous venons de faire quant à l'eau, et en employant pour cela les valeurs de $\frac{dq}{dt}$, $\frac{dw}{dt}$, K, w,..., dont nous disposons, nous arrivons à l'équation numérique

$$\begin{aligned} 0,1290315 \log\left(\frac{T}{322,85}\right) &- 0,000813082 3(T - 322,85) \\ &+ 0,000001992763(T^2 - 322,85^2) \\ &= 0,0534176 \log\left(\frac{w - \Psi}{0,000145396}\right). \end{aligned}$$

Cette équation est exacte pour les deux valeurs extrêmes $T = 322°,85$ et $422°,85$. Posons-y la valeur de T la plus éloignée de ces deux limites, soit $T = 372,85$. Il en résulte

$$w = 0^{mc},0008602 \quad \text{ou} \quad 0^{lit},8602.$$

La valeur que j'ai trouvée directement est

$$w = 0^{mc},000881.$$

La seule inspection de l'équation

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{v_0}{v} \cdot \frac{T}{T_0}$$

nous apprend pourquoi les liquides et les solides nous semblent si peu compressibles, et aussi pourquoi la loi de compressibilité est encore si mal définie ou connue. Supposons T constant, et, pour plus de simplicité, écrivons $T = T_0$. Il vient, en résolvant par rapport à ϖ,

$$\varpi = \Psi + \left(\frac{P_0 + R_0}{P + R}\right)(\varpi_0 - \Psi).$$

Dans cette équation : 1° ainsi que nous le savons maintenant, le terme absolument invariable Ψ forme toujours une très-grande fraction du volume apparent total ϖ, et est par conséquent aussi toujours très-grand par rapport à la partie, seule variable, $(\varpi - \Psi)$; 2° et dans la somme $(P + R)$, qui forme équilibre à la puissance expansive de la chaleur, le terme P est toujours très-petit, presque négligeable (dans les conditions où se font nos expériences), par rapport à la somme de forces internes R. Il résulte de là que des variations considérables dans la valeur de P, ou de la pression à laquelle nous soumettons le corps, n'en doivent produire que de très-faibles, relativement, dans la valeur du volume total ϖ.

D'autre part la somme plus ou moins homogène R est une fonction implicite et exclusive de la distance relative des parties constituantes du corps ou du volume v. Lorsque, par un accroissement de P, nous réduisons ϖ, c'est-à-dire $(\varpi - \Psi) = v$, la valeur de R change nécessairement, mais d'une quantité qui ne nous est pas connue directement et que nous ne pouvons déterminer qu'à l'aide de calculs étendus; et comme c'est la somme $(P + R)$ qui représente l'intensité de la FORCE CALORIQUE, il s'ensuit que les relations de la composante P et du volume apparent ϖ ne peuvent pas affecter cette forme simple que nous voulons trouver dans les lois naturelles. Malgré les remarquables recherches de plusieurs

physiciens, et notamment de M. Regnault, sur la compressibilité des liquides, on peut dire que la relation mathématique qui lie P et w est bien loin d'être connue expérimentalement.

L'inspection de notre équation générale $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, appliquée aux liquides, met en évidence et explique clairement deux autres faits, dont l'un du moins, depuis longtemps connu, est toujours resté sans interprétation rationnelle.

Tout le monde sait que la puissance expansive des liquides dont nous élevons la température est irrésistible; que de l'eau, de l'éther, etc., dont nous remplissons complétement l'intérieur d'une sphère métallique, fait éclater les parois de cette sphère, si épaisses qu'elles soient, lorsque nous en élevons la température. Rien n'est plus naturel que ce qui se passe ici.

Nous avons vu que, dans l'eau à 100 degrés, on a

$$R = 32660^{atm} \text{ (approximativement).}$$

Il vient donc

$$P + R = (1 + 32660)\frac{v_0}{v}\frac{T}{372,85}.$$

Si nous supposons que v soit tenu constant et égal à v_0, tandis que T devient $> 372,85$, il vient

$$R = R_0 = 32660$$

et, par suite,

$$P = 32661\left(\frac{372,85 + \delta T}{372,85}\right) - 32660.$$

Il suit de là que, si, par exemple, nous portons le liquide de 100 à 150 degrés seulement, la pression externe P, d'abord de 1 atmosphère, s'élèvera à

$$P = 32661\frac{472,85}{372,85} - 32660 = 4380^{atm};$$

en d'autres termes, il se produira une pression externe faisant équilibre à une colonne d'eau de près de 44 kilomètres de hauteur !

Le second fait auquel j'ai fait allusion est connu aussi des physiciens, moins généralement cependant que le précédent. Je vais l'expliquer avant de le formuler.

Nous avons vu que, dans l'eau, dans l'éther, dans le sulfure et le bichlorure de carbone, etc., R diminue très-rapidement à mesure que w [c'est-à-dire $(w - \Psi) = v$] grandit. Lorsque, par exemple, nous augmentons le volume de l'eau de $1^{lit},04315$ à $1^{lit},15483$; lorsqu'en portant la température de 100 à 200 degrés, nous faisons croître v de $(1^{lit},04315 - 0,97)$ à $(1^{lit},1548 - 0,97)$, la valeur de R tombe de 32661 à 18100 atmosphères. Il suit de là que, tandis qu'à 100 degrés on a

$$1 + \delta P = 32661 \frac{0,00007315}{0,00007315 - \delta v};$$

à 200 degrés, on a

$$15,38 + \delta P = 18100 \frac{0,0001848}{0,0001848 - \delta v}.$$

Un même accroissement négatif de $(\frac{1}{10})$, par exemple, produit donc, à 100 degrés, un accroissement positif δP, presque double de celui qu'il produit à 200 degrés.

Pour nous, un liquide quelconque devient d'autant plus compressible, d'autant plus élastique, que nous l'essayons à une température plus élevée. Je dis *pour nous*. Il est clair, en effet, qu'il s'agit ici d'un phénomène tout relatif à nos moyens d'expérimentation et d'observation. Un liquide, un corps quelconque est compressible tant qu'on n'a pas $V - \Psi = 0$; mais une même variation de volume nécessite des changements de pression externe d'autant plus considérables que $V - \Psi$ devient plus petit. Avec l'eau, l'effet de l'accroissement de

la température sur la compressibilité est peu sensible, puisque R est encore très-grand. Avec d'autres liquides, il en est tout autrement. Dans le cours de mes expériences sur la dilatation de l'éther sulfurique, j'ai été frappé de l'accroissement de la compressibilité de ce corps. La dilatation s'opérait sous une charge constante, sous celle d'une colonne de mercure de près de 13 mètres. Dans les basses températures, l'expulsion du mercure produite par l'accroissement de volume du liquide s'arrêtait tout court, à l'instant où l'on cessait de chauffer. Il cessait d'en être ainsi lorsqu'on arrivait à 120 degrés ou plus : la colonne oscillait alors, et le déversement se faisait par saccades, à mesure que la température s'élevait, bien que l'éther fût encore fort éloigné de son point d'ébullition à 16 atmosphères. Ce que j'ai observé pour l'éther aurait certainement lieu pour tous les liquides, si nous pouvions faire nos expériences à des températures suffisamment élevées.

Le lecteur doit être frappé de la lumière que jettent toutes les considérations précédentes sur l'interprétation, jusqu'ici défectueuse ou même nulle, d'un fait connu pour ainsi dire de tout le monde, et dont d'ailleurs beaucoup de personnes s'exagèrent la valeur comme grandeur.

Les liquides et les solides transmettent les ondes sonores tout aussi bien que les gaz ; ils sont donc élastiques, ils sont compressibles et *extensibles* (dilatables), même sous l'action de très-faibles efforts, absolument comme les gaz. Il n'en est pas moins vrai que la diminution du volume *apparent* de ces corps sous l'action de pressions externes même fort grandes est tellement petite, qu'on l'a crue longtemps nulle, et que, pour bien des personnes, la compressibilité est ici un fait plus vrai théoriquement que démontré expérimentalement. Il a fallu les travaux d'Œrsted d'abord, et puis les travaux étendus

de M. Regnault, pour mettre hors de doute que la variabilité du volume de l'eau, du mercure, etc., sous l'action d'une pression externe, n'est nullement un fait qui n'est nécessaire que théoriquement. Rien ne nous est maintenant plus facile que de comprendre cet ensemble de faits, presque contradictoires au premier abord.

J'ai dit plus haut : la diminution du *volume apparent;* c'est là l'explication très-claire de ces faits.

Lorsque nous accroissons la pression que supporte un liquide (ou un solide), la variable qui diminue par suite de cet accroissement n'est pas V, mais $(V - \Psi)$; et, comme la constante Ψ est ici très-grande relativement à V, il s'ensuit que la partie réellement variable est fort petite. Pour bien faire saisir, je spécifie de suite par un exemple.

Pour l'eau, on a (*approximativement*)

$$v = (w - \Psi) = (w - 0{,}97)\, 0^{mc},001.$$

A 100 degrés, il vient donc

$$v = 0{,}001043 - 0{,}00097 = 0^{mc},000073.$$

A 200 degrés, on a

$$v = 0{,}001154 - 0{,}00097 = 0^{mc},000184.$$

Si, par la compression et sans changement de température, nous ramenons le volume de l'eau de 0,001154 à 0,001043, le changement apparent n'est que

$$\frac{1154}{1043} = 1{,}106,$$

tandis que le changement réel est

$$\frac{184}{73} = 2{,}5.$$

Les conséquences sont très-simples.

Les valeurs de R répondant aux deux volumes interatomiques 0,000073 et 0,000184 sont 32660 et 18097 atmosphères. Les valeurs de P sont 1 atmosphère et $15^{atm},36$. Lorsque, sans changement de température, nous aurons réduit v de 0,000184 à 0,000073, la pression externe s'élèvera donc à

$$P = (18097 + 15)\frac{184}{73} - 32660 = 12992^{atm}.$$

On voit comment et pourquoi une réduction fort minime dans le volume apparent de l'eau (ou de n'importe quel solide ou liquide) amène un accroissement colossal dans la pression externe : d'une part, la réduction du volume est de 2,5 à 1, et non point de 11 à 10, comme il semble; d'autre part, nous avons affaire à deux forces (P + R), et non point à une seule P, comme il semble. La force R, dont nous n'avons pas la mesure directe ou expérimentale, est elle-même colossale et varie tout autrement que P.

CHAPITRE VI.

UNIVERSALITÉ DE LA LOI $\frac{\Theta}{T}$.

Pour déterminer les valeurs qu'a R dans les gaz et dans les vapeurs, nous avons recouru à des données expérimentales portant soit sur la compressibilité, soit sur la chaleur d'évaporation, soit sur la chute de température de ces fluides produite par une chute de pression. De même, pour déterminer les valeurs de R et de Ψ dans les liquides, nous nous sommes servis des données (assez rares d'ailleurs) dont nous disposions sur la dilatabilité et sur les variations de la capacité calorifique vulgaire de ces corps avec la température. Quelque générales qu'aient été nos méthodes dans ces divers cas, nous avons pourtant introduit, dans les équations, des éléments qui dépendent des propriétés spécifiques que ces corps doivent à l'état soit gazeux, soit liquide qu'ils affectent. On pourrait, par conséquent, croire que la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ a besoin aussi d'être en quelque sorte *particularisée* pour s'appliquer dans chaque cas; on pourrait craindre qu'elle n'ait pas le caractère d'universalité que nous lui attribuons.

Cette question mérite d'être examinée. Posons-la encore plus nettement.

§ I.

Épreuves critiques de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$.

L'équation

$$P + R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma} = (P_0 + R_0) \frac{v_0}{v} \frac{T}{T_0}$$

traduit très-fidèlement, même pour les vapeurs au point de saturation, les relations qui existent entre T, V et P; mais à la condition qu'on ait pu déterminer d'une façon ou d'une autre la valeur R_0 répondant à des valeurs données T_0, P_0, V_0. Lorsque, des gaz et des vapeurs, nous passons aux liquides, auxquels évidemment ne s'étend pas le théorème (ω), d'où nous avons déduit

$$R = R_0 \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma},$$

nous sommes obligés de revenir à la forme plus générale, mais aussi d'un usage beaucoup plus réduit,

$$P + R = (P_0 + R_0) \frac{v_0}{v} \frac{T}{T_0};$$

et ici encore nous sommes obligés de connaître une valeur R_0 répondant à T_0, V_0 et P_0; mais l'équation ne nous donne que la somme $P + R$ et non chacun des termes P et R séparément. La question qui se pose à nous est de savoir si, étant une fois connu, pour un gaz, pour une vapeur surchauffée, pour une vapeur saturée, le terme indispensable

$$(P_0 + R_0) \frac{v_0}{T_0} = \left(\frac{\Theta_0}{T_0}\right),$$

on aura encore pour le même corps à l'état liquide

$$\frac{\Theta}{T} = \frac{(P + R)v}{T} = \frac{\Theta_0}{T_1} = \text{const.}$$

Il est évident que ce n'est que dans ce cas que la loi méritera le titre d'*universelle*.

Soumettons-la donc immédiatement à l'épreuve de l'expérience, à ce point de vue.

Nous avons trouvé que l'on a approximativement, pour l'eau à 100 degrés,

$$(P + R_0) = (1 + R_0) = 32660^{\text{atm}};$$

pour la vapeur d'eau à 100 degrés,

$$(P + R_0) = (1 + R_0) = 1^{\text{atm}},1063.$$

Le volume v de la vapeur, à 1 atmosphère et à 100 degrés, est sensiblement

$$v_1 = 1^{\text{mc}},653733.$$

Il résulte de là, pour le volume v_0 de l'eau,

$$v_0 = \frac{1,653733 . 1,1063}{32660} \frac{T_0}{T_0} = 0,0000560713,$$

et, comme on a

$$w = 1^{\text{lit}},04315,$$

il vient

$$\Psi = 0,00104315 - 0,0000560713 = 0^{\text{mc}},00098708$$

ou

$$0^{\text{lit}},98708.$$

Cette valeur de Ψ est, comme on voit, presque identique à celle que nous avions déterminée en partant des propriétés de l'eau seule.

Prenons la vapeur et l'eau à une autre température, à 50 degrés par exemple, et renversons ici la marche du calcul. A cette température on a pour la vapeur saturée

$$v = V = 12^{mc},049$$

et pour l'eau

$$w = 0,00101196,$$

d'où

$$v = 0,00101196 - 0,00098708 = 0,00002488.$$

Mais, à 50 degrés, nous avons (approximativement) pour l'eau

$$P + R = 57485^{atm}.$$

Il résulte de là

$$P + R = 57485 \frac{0,00002488}{12,049} = 0,11846,$$

soit, en colonne de mercure,

$$P + R = 0^{m},09$$

pour la somme P + R dans la vapeur saturée à 50 degrés. En réalité, la pression externe seule est déjà $0^{m},092$, et nous savons que R est positif dans cette vapeur, et que, par suite, P + R est nécessairement plus grand que P. Nous devrions trouver

$$P+R=0,76.0,1063\left(\frac{1,65373}{12,049}\right)^{1,298}=0,006+0,092=0^{m},098.$$

Dans l'emploi des formules habituelles (empiriques ou théoriques) de la Physique, une divergence de 9 à 9,8 pourrait être considérée comme une faute considérable. Si l'on remarque qu'il s'agit ici de l'application d'une loi complétement théorique et rationnelle à un cas où les deux variables V et v sont dans le rapport de 12,049 à 0,0000248294, soit de

500000 à 1, chacun, au contraire, sera étonné d'une approximation pareille. Il est utile d'ajouter de suite que l'approximation est loin d'être aussi complète à toutes les températures; mais le côté singulier du fait, c'est qu'elle l'est moins dans les températures élevées, où l'on devait précisément s'attendre à ce qu'elle le devînt plus.

§ II.

Changements d'état des corps.

On a admis pendant longtemps, peut-être serait-il plus vrai de dire on admet encore, que les changements d'état des corps, que leurs passages de l'état solide à l'état liquide, de l'état liquide à l'état gazeux, sont des phénomènes tout à fait spécifiques, n'ayant, par exemple, nulle analogie avec la dilatation, avec l'accroissement de volume des corps, dû à une addition de calorique. Pour la grande majorité des physiciens, ces changements constituent des *sauts brusques,* de vraies ruptures, sans transition aucune, entre des propriétés d'un ordre et celles d'un autre ordre. Comme interprétation de ces phénomènes, on admet l'existence de forces agissant avec une énergie considérable à des distances intermoléculaires extrêmement petites, et devenant tout à coup comme nulles, dès que ces distances prennent une grandeur sensible.

Tel est, dis-je, le point de vue d'où partent encore la plupart des physiciens modernes. Quelques-uns cependant se sont placés à un point de vue diamétralement opposé et n'admettent pas qu'il existe une discontinuité quelconque entre les diverses formes sous lesquelles les corps tombent sous nos sens : la vaporisation, par exemple, ne serait, à ce point de vue, qu'une exagération, qu'une amplification, sans

rupture aucune de propriétés, de la dilatation ordinaire par la chaleur.

En partant de l'ensemble des données auxquelles nous sommes arrivés maintenant, nous allons nous convaincre aisément que l'une de ces manières de voir est tout au moins aussi exagérée que l'autre, et que, pour rester d'accord avec les faits, nous devons les modifier profondément l'une et l'autre ([1]).

L'existence d'une loi universelle, qui, bien que fortement troublée par des causes accessoires, lie entre elles, d'une manière identique dans tous les corps, les trois variables P, T et V, rend absolument inadmissible désormais l'intervention de forces dont l'action apparaît à telles distances, à telles positions relatives des molécules, et disparaît absolument à telles autres. Nous n'avons, et nous n'aurons peut-être jamais, aucune notion correcte sur la grandeur absolue de l'atome; toutes les tentatives de détermination qu'on a faites en ce sens jusqu'ici sont, nous pouvons le dire, presque puériles; nous ne pouvons donc non plus avoir de notions correctes sur leurs distances réciproques absolues, dans tel ou tel cas; mais ce qui est évident cependant, c'est que, dans certains phénomènes, cette distance varie énormément. Dans l'évaporation de l'eau à zéro par exemple, le volume interatomique grandit plus que dans le rapport de 1 à 1 000 000. Il ne résulte pas de là sans doute que la distance, *absolument inconnue,* des atomes croisse dans ce cas de 1 à la racine cubique de 1 000 000;

([1]) Le Dr P. Andrews a publié, dans les *Philosophical Transactions* de 1869, un travail des plus remarquables, dont les conclusions en un sens se rapprochent beaucoup et en un autre sens s'écartent beaucoup aussi de celles que je développe dans ce paragraphe. En dehors de toute discussion critique, les recherches de M. Andrews jettent la plus vive clarté sur cette question intéressante.

mais ce qui est du moins certain, c'est que tel est son accroissement *minimum* [1]. Or nous savons maintenant que, dans les gaz, dans les vapeurs, les atomes tendent les uns vers les autres, absolument comme dans un liquide; nous savons que l'intensité de cette tendance n'est *qu'affaiblie,* et n'est nullement réduite à zéro par l'accroissement des distances atomiques; et, si nous désignons par R_0 cette intensité à la distance répondant à v_0, nous avons, pour un même corps,

$$R = R_0 \varphi \left(\frac{v_0}{v}\right),$$

depuis l'état gazeux le plus dilué jusqu'à l'état solide le plus résistant, $\varphi\left(\frac{v_0}{v}\right)$ désignant une fonction, inconnue d'ailleurs rigoureusement parlant, exprimant la loi de variation qui relie v et R.

Les considérations précédentes, dont la justesse est aujour-

---

[1] Il n'est peut-être pas superflu de nous arrêter un instant sur cet énoncé, qui, tout rigoureux qu'il soit, n'est pourtant pas évident de vérité. Les atomes étant supposés infiniment petits, ou, ce qui est la même chose sous une forme plus réelle, leurs distances étant rapportées à celles de leurs centres de gravité, si nous désignons par V_0 et $V_1 > V_0$ les volumes qu'occupe successivement un même nombre d'atomes *équidistants* N dont la distance s'accroît de D_0 à D_1, il est clair qu'on a

$$\frac{V_1^3}{V_0^3} = \frac{D_1}{D_0},$$

d'où

$$V_1 = V_0 \left(\frac{D_1}{D_0}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Supposons maintenant, comme exemple, que les atomes soient sphériques et que leur rayon, si petit qu'on voudra d'ailleurs, soit R, leur distance à la périphérie et sur la ligne des centres de gravité sera $(D_0 - R)$, $(D_1 - R)$. Le rapport $\frac{D_1 - R}{D_0 + R}$ est nécessairement plus grand que $\frac{D_1}{D_0}$ et, par suite, $\left(\frac{D_1}{D_0}\right)^{\frac{1}{3}}$ est le minimum de l'accroissement possible pour $\left(\frac{V_1}{V_0}\right)$.

d'hui hors de doute, semblent sanctionner complétement l'opinion des physiciens, qui considèrent les changements d'état des corps comme un phénomène n'impliquant aucune discontinuité, aucun saut brusque. En y regardant de plus près, nous allons voir comment cette conclusion demande à être modifiée pour rester vraie.

Occupons-nous d'abord du phénomène de l'évaporation, qui est à beaucoup près le plus nettement défini.

Lorsque nous laissons un gaz ou une vapeur quelconque se détendre, en ayant soin d'ajouter sans cesse assez de chaleur pour maintenir la température constante, la relation qui existe entre P, R et V est très-approximativement exprimée par l'équation

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{(V_0 - \Psi)}{(V - \Psi)},$$

dans laquelle le terme R lui-même peut être remplacé par

$$R = R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{\gamma},$$

d'où

$$P = (P_0 + R_0)\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi} - R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{\gamma}.$$

Nous avons affaire ici à un phénomène de continuité parfaite. Les deux pressions R et P ou $P + R_0\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)$, quel que soit V, font, en effet, continuellement équilibre à l'intensité répulsive de la chaleur (n'importe la nature de celle-ci).

Les choses se passent tout autrement dans le phénomène de l'évaporation. Nous avons ici aussi, il est vrai, un corps qui passe d'un volume spécifique ϖ à un autre V, à la condition que nous fournissions sans cesse de la chaleur ; mais l'une de nos variables (P) devient une constante ; nous ne pouvons pas en modifier la valeur sans modifier en même temps la tempé-

rature à laquelle se fait la détente $w \equiv V$; cette constante P, très-petite dans les liquides par rapport à la variable R, est, au contraire, très-grande en général par rapport au même terme R dans les vapeurs. De plus la détente, au lieu de se faire à la fois dans toute la masse comme pour un gaz ou une vapeur, se fait par *parties infinitésimales et d'un coup* pour chacune d'elles. A chaque quantité de chaleur dQ que nous ajoutons à l'unité de poids, un poids de liquide dm s'évapore totalement, tandis que la masse de liquide restante $(1 - m)$ et la masse de vapeur formée m n'éprouvent aucun changement. Le volume total $v = (1 - m)w + mV$ et l'accroissement $dv = -w\,dm + V\,dm$ sont sans cesse formés de deux termes distincts.

Par ce fait même que R est une fonction *exclusive* de la distance réciproque des atomes, nous ne pouvons pas, dans les deux équations *simultanées*

$$P + R_0 \varphi\left(\frac{w_0 - \Psi}{w - \Psi}\right) = (P_0 + R_0)\left(\frac{w_0 - \Psi}{w - \Psi}\right)\frac{T}{T_0},$$

$$P' + R_0 \varphi\left(\frac{w_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) = (P_0 + R_0)\left(\frac{w_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)\frac{T}{T_0},$$

avoir sans cesse $P = P'$. Selon la nature de la fonction $\varphi\left(\frac{v_0}{v}\right)$, l'égalité peut avoir lieu pour deux ou pour un plus grand nombre de valeurs correspondantes de w et V ; mais elle ne saurait être continue.

Notre loi universelle $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ne peut donc s'appliquer qu'aux *deux extrémités* du passage $w \equiv V$, qu'aux deux distances atomiques répondant à $(w - \Psi)$ et $(V - \Psi)$, et non aux intermédiaires. Nous voyons de la façon la plus claire qu'il y a dans l'évaporation une discontinuité ; mais nous voyons en même temps quelle en est l'espèce. L'existence des deux états

de vapeur saturée et de liquide saturé nous montre qu'il y a deux distances interatomiques où la somme des forces internes et de la pression externe fait exactement équilibre à l'intensité répulsive de la force calorique (quelle qu'elle soit d'ailleurs) pour une température donnée. Lorsqu'un liquide saturé, c'est-à-dire tenu à la pression constante qui fait équilibre à sa tension, reçoit de la chaleur, il passe, nous l'avons dit, par parties successives d'une de ces distances à l'autre ; mais, pour chacune de ces parties infinitésimales, le passage est *brusque,* et il a lieu précisément parce que l'équilibre entre ($P =$ const.), R et αT n'existe dans aucune des positions atomiques intermédiaires.

Nous voyons maintenant clairement en quoi l'ancienne manière de concevoir la gazéification et la manière tout opposée de quelques physiciens modernes s'écartent à la fois de la vérité. Une même loi universelle relie les trois variables ($P + R$), T et V ou ($V - \Psi$) à l'état liquide et à l'état gazeux ; bien plus, pour un même corps, les facteurs numériques de la loi restent identiques dans les deux états ; mais, comme la loi qui exprime la relation de R et de v [ou ($V - \Psi$)] est autre que celle qui exprime la relation de v et de αT ou de la répulsion calorifique, il s'ensuit que notre loi universelle $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ne peut s'appliquer qu'*avant* et *après* le passage d'un atome d'une position à une autre, c'est-à-dire qu'*avant* et *après* ce changement de volume de chaque partie, mais nullement *pendant* ce passage, *pendant* ce changement de volume.

Je pense me faire mieux comprendre encore en rectifiant une erreur dans laquelle je suis tombé moi-même, quant à l'emploi de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$. Il est évident que, si cette loi s'appliquait *pendant* le passage de w à V, nous pourrions, à une

même température, poser

$$Q = A\int(P + R)\,dv = A(P_0 + R_0)v_0\int\frac{dv}{v}$$
$$= A(P_0 + R_0)v_0 \log\left(\frac{V - \Psi}{w - \Psi}\right),$$

et, à une autre température, nous aurions

$$Q = A\,\frac{(P_0 + R_0)v_0 T}{T_0}\log\left(\frac{V - \Psi}{w - \Psi}\right),$$

Q n'étant alors autre chose que la chaleur d'évaporation r à la température absolue constante T. En d'autres termes, on aurait

$$r = BT\log\left(\frac{V - \Psi}{w - \Psi}\right).$$

Telle est l'équation que j'ai donnée dans l'un des numéros du *Cosmos,* de M. l'abbé Moigno (1863). En prenant l'eau comme exemple d'application, et en écrivant dans l'équation les valeurs

$$r = 536{,}5, \quad V = 1{,}65373, \quad w = 0{,}00104315,$$

qui répondent à 100 degrés ou $T = 372{,}85$, il vient

$$536{,}5 = B\,372{,}85\log\left(\frac{1{,}65373 - 0{,}000987}{0{,}00104315 - 0{,}000987}\right),$$

d'où

$$B = 0{,}321969.$$

Si maintenant nous écrivons dans l'équation

$$r = 464^{\text{cal}}{,}3, \quad V = 0^{\text{mc}}{,}127239,$$

valeurs qui correspondent à 200 degrés ou $T = 472^{\circ}{,}85$, il vient

$$464{,}3 = 0{,}321969 \,.\, 472{,}85\log\left(\frac{0{,}127239 - 0{,}000987}{w - 0{,}000987}\right),$$

d'où l'on tire

$$w = 0^{mc},00010996,$$

valeur beaucoup plus faible que celle que donnent mes expériences directes, où

$$w = 0,001154.$$

Nous voyons dans quelles limites l'équation est incorrecte, et nous voyons aussi pourquoi elle l'est. A l'époque où je l'ai publiée, je m'étais placé au point de vue exagéré dont j'ai parlé au début de ce paragraphe, et dont je viens de faire ressortir le côté fautif.

En résumé, l'évaporation ne constitue ni un *saut brusque*, ni une *rupture* de propriétés, ni bien moins encore une *rupture de loi générale*, elle ne résulte nullement de la *cessation* subite d'action de certaines forces internes; elle ne constitue pas plus une continuité proprement dite d'un même phénomène d'expansion; elle résulte de ce simple fait : c'est que la loi de la répulsion calorifique $\alpha\varphi\left(\frac{T}{v}\right)$ est autre que la loi de l'attraction atomique $R_0\varphi'\left(\frac{v_0}{v}\right)$ et que, par suite, si P ou la pression externe devient constante (ou nulle), il est impossible qu'on ait pour toutes les valeurs de v

$$P + R_0\varphi'\left(\frac{v_0}{v}\right) = \alpha\varphi\left(\frac{T}{v}\right).$$

Je dis : *si la pression externe devient constante* ou *nulle*. Ce dernier cas se présente dans le phénomène de la fusion, et ce que nous avons reconnu quant au passage de l'état liquide (ou solide) à l'état gazeux s'applique à celui de l'état solide à l'état liquide, avec cette différence qu'ici nous pouvons faire abstraction, du moins en général et sans erreur notable, de

l'intervention de la pression externe dont la valeur, si élevée qu'elle soit, par rapport à nos moyens d'expériences, est pourtant toujours petite relativement à celle de R.

Pendant la fusion des corps, la température reste stable (du moins à peu près), comme pendant l'évaporation. Le passage d'un volume à un autre se fait aussi par parties successives infinitésimales, et non dans toute la masse à la fois. Il existe, en un mot, aussi, dans les solides et leurs liquides, deux positions moléculaires où la répulsion calorifique fait équilibre à R. Le phénomène de l'évaporation, avons-nous dit, est mieux défini, plus net que celui de la fusion. Il s'en faut beaucoup, en effet, que le passage de l'état solide à l'état liquide ait toujours un caractère aussi tranché que nous venons de le dire. Beaucoup de corps se ramollissent, passent à un état pâteux ou demi-fluide, et deviennent ensuite d'autant plus fluides que la température s'élève plus.

§ III.

Discussion sur la nature et sur les valeurs possibles du terme APu.

Nous nous sommes arrêté à plusieurs reprises déjà à l'examen du terme APu [ou Pu, P (V — w)]. Au point de vue de ce terme en lui-même comme à celui de l'équation qui le relie à r, T et $\frac{dP}{dT}$, cette étude peut être considérée comme l'une des plus intéressantes de la Thermodynamique.

Dans une Note très-étendue de son beau livre ([1]), Zeuner, avec son équité et sa clarté habituelles, a fait l'historique le

([1]) *Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie*, p. 274 et 275.

plus intéressant de l'équation

$$\mathrm{AP}u = \frac{\mathrm{P}r}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}} = \frac{r}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{\mathrm{P}d\mathrm{T}}}$$

et des diverses formes qu'elle a reçues successivement. Dans le texte, il montre toutes les conséquences de cette équation, tous les emplois qu'on peut et doit en faire dans l'édification de la théorie des vapeurs saturées.

En discutant le théorème

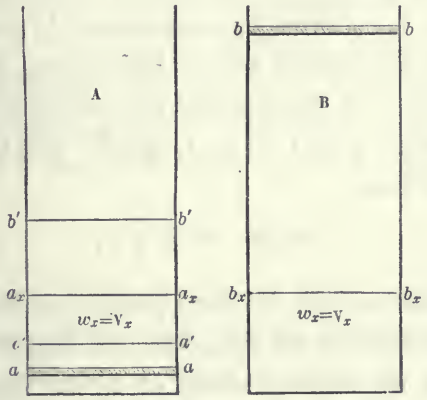
$$(\omega) \qquad \mathrm{P}(\mathrm{V} - \Psi) = \mathrm{P}_0(\mathrm{V}_0 - \Psi),$$

j'ai montré comment le terme $\mathrm{AP}u$ ou $\mathrm{AP}(\mathrm{V} - \varpi)$, supposé connu numériquement et rigoureusement, pour telle ou telle vapeur saturée, à plusieurs températures successivement croissantes, peut servir d'épreuve critique à l'exactitude ou à l'approximation de la loi (ω), entre certaines limites de température. J'ai dit que, pour n'importe quelle vapeur saturée, les valeurs de $\mathrm{AP}u$, exprimées en fonction des températures et à partir du zéro ordinaire, commencent par croître, atteignent un certain *maximum*, et puis décroissent jusqu'à devenir nulles; mais j'ai dit en même temps que cette marche du produit $\mathrm{P}u$, telle qu'elle se montre déjà dans les Tables des vapeurs, est *anticipée* et légèrement fautive, et que ceci relève d'inexactitudes, fort petites d'ailleurs, que nous commettons dans l'évaluation de la chaleur d'évaporation r, à l'aide des formules empiriques employées jusqu'ici.

Je vais m'arrêter une dernière fois, comme il convient, à cette belle question, à un point de vue théorique et à un point de vue tout expérimental. Par le point de vue théorique, ce paragraphe va se lier intimement au précédent et le compléter.

Concevons (*fig.* 2) deux cylindres égaux en sections, fermés par le bas, dans lesquels se meuvent sans frottement des pistons hermétiques. Dans l'un A, se trouve l'unité de poids d'un corps à l'état de *liquide saturé* à t; dans l'autre B, se trouve l'unité de poids du même corps à l'état de *vapeur sa-*

Fig. 2.



turée à la même température t. Par suite de cette convention, la charge P des pistons est nécessairement égale de part et d'autre; le piston de A repose sur le liquide, et celui de B, au contraire, se trouve à une hauteur h telle, qu'on a

$$Sh = V_s;$$

S étant la section des cylindres, et V_s le volume spécifique de la vapeur saturée.

Supposons maintenant que nous échauffions graduellement le liquide, en ayant soin d'augmenter sans cesse la charge du piston, de façon qu'elle fasse précisément équilibre à la tension du liquide; il est clair que le piston continuera de reposer sur la nappe liquide.

Supposons, d'un autre côté, que nous augmentions sans

cesse aussi la charge du piston de B absolument comme celle du piston de A, en ayant soin de soustraire continuellement de la chaleur, de façon que la vapeur reste saturée. Par cette convention encore, il est clair que la température restera la même dans les deux liquides.

Dans le cylindre B, le piston va descendre graduellement, à mesure que la pression et, par suite, la densité de la vapeur croîtront. Dans le cylindre A, au contraire, le piston s'élèvera graduellement, mais moins vite, relativement, que celui de B ne descendra. Quelles que puissent être les relations naturelles qui existent entre P et t, w et t, quelle que puisse être la forme des fonctions

$$P = \varphi t, \quad w = \varphi' t,$$

il arrivera un moment où les deux pistons se trouveront à la même distance du fond des cylindres. La densité, la pression, la température du liquide saturé et de sa vapeur, saturée aussi, seront les mêmes à ce moment. Le corps ne méritera pas plus le nom de *vapeur* que celui de *liquide,* ou, pour parler correctement, par sa dilatation, le liquide sera devenu *graduellement* un corps possédant, par son élasticité, et sous bien d'autres rapports d'ailleurs, les propriétés des gaz ou des vapeurs. Nous pourrons le laisser se détendre ou le comprimer à température constante, et il obéira évidemment alors à une même loi de continuité.

Au premier abord, il semble que tout ce qui précède ne concerne en rien le terme APu; nous allons de suite reconnaître tout le contraire. Supposons que, dans l'une des positions quelconques du piston de A, on cesse de faire croître P, tout en continuant de fournir de la chaleur au liquide. Celui-ci se mettra à bouillir; le piston se détachera de sa surface et parviendra, au moment où tout sera évaporé, à la hauteur

exacte de celui de B. Plus la température sera élevée, plus le point de départ $a'a'$ et le point d'arrivée $b'b'$ seront rapprochés l'un de l'autre. En d'autres termes, la différence des deux volumes spécifiques V_s et w diminue, nous le savons *depuis longtemps*, à mesure que la température s'élève et, comme *nous venons* au contraire de le montrer, elle finit nécessairement par devenir nulle. La question est maintenant de savoir ce qui résulte de là, quant au produit Pu.

Comme mathématiciens purs, nous ne pouvons point décider cette question *a priori*. Comme tels, nous pouvons en effet adjuger à P toutes les valeurs, et à la fonction

$$Pu = \varphi t \ ,$$

toutes les formes qu'il nous plaît. Nous pouvons concevoir entre P et t une relation telle que Pu aille sans cesse en diminuant ou en croissant, ou reste constant, de telle sorte que le produit $(P = \infty) \times (u = 0)$ conserve une valeur finie et définie.

Comme physiciens et en nous tenant sur le domaine de la réalité, nous commettrions l'erreur la plus grave en raisonnant ainsi.

En effet, du moment que u est devenu égal à zéro, il n'y a plus d'évaporation possible, et l'on a forcément

$$r = 0;$$

mais $r = \rho + APu$, et de plus $E\rho$, ou le travail interne exécuté pendant le passage de w à V_s, ne peut jamais être négatif. On a donc tout aussi forcément à notre limite d'évaporation possible

$$APu = 0.$$

Il va maintenant nous être facile de reconnaître que, quel-

que considérable que puisse être la valeur de P pour $u = 0$, cette valeur est bien loin, non-seulement d'être infinie, mais même d'être égale à la valeur de R, ou de la cohésion dans les liquides.

De tous les liquides essayés par M. Regnault, l'eau est celui dont la chaleur d'évaporation [ou plutôt au cas particulier $(\lambda - q)$] diminue le plus lentement. En posant

$$0 = 606,5 - (0,695t + 0,00002t^2 + 0,0000003t^3),$$

on trouve

$$t = 706^\circ,5.$$

C'est donc dans les 700 degrés que le volume spécifique w devient égal au volume spécifique V_s, et qu'on a

$$u = V_s - w = 0.$$

Cette température, introduite dans l'équation (Roche) [1]

$$\log P^{atm} = \frac{(t - 100)0,015547584}{1 + 0,003107294(t - 100)},$$

nous donne

$$P = 1859^{atm}.$$

---

[1] J'ai déterminé les constantes de l'équation

$$P = a\alpha^{\frac{t}{1+mt}}$$

en prenant $a = 1^{atm}$ pour unité et en substituant à P deux des valeurs trouvées par M. Regnault, divisées par $0^m,76$, ou

$$t_0 = 160^\circ \ldots\ldots \quad P_0 = 4^m,646 : 0,76 = 6^{atm},11316$$
$$t_1 = 230^\circ \ldots\ldots \quad P_1 = 20,915 : 0,76 = 27,5197$$

Ainsi que j'ai eu occasion de le dire déjà, l'équation de Roche, infiniment plus simple et plus commode que celle à cinq constantes

$$\log P = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

est tout aussi approximative.

Introduite dans ma formule empirique sur la dilatation de l'eau, elle donne

$$w = 0^{mc},00172,$$

le volume étant $0^{mc},001$ ou 1 litre à 4 degrés.

Je n'ai pas besoin de dire que je ne donne ces valeurs de t, P et w que pour ce qu'elles valent; ce sont des approximations éloignées peut-être, puisque les expériences de M. Regnault, pour la détermination de λ, q et P en fonction de t, n'ont pas été faites à des températures plus élevées que 230 degrés, et que les miennes sur la dilatation de l'eau n'ont pas même atteint cette limite de température. Toutefois, prises telles quelles et tenues pour correctes seulement à 20 pour 100 près, si l'on veut, elles donnent une idée très-claire des phénomènes. Nous voyons qu'à la limite où $u = 0$, P garde encore une valeur relativement fort modérée et n'atteint que le dixième de celle de R ou de la cohésion de l'eau à 200 degrés; nous voyons surtout que APu, après avoir suivi une marche ascendante, s'abaisse ensuite jusqu'à zéro. En partant de nos équations, en partie empiriques, en partie rationnelles, donnant les valeurs de r, $\frac{dP}{PdT}$ et puis APu, on trouve que le *maximum* de ce produit est environ 50 calories, et est atteint vers les 350 degrés. Par les éléments expérimentaux mêmes qui entrent dans nos équations, ce nombre mérite déjà plus de confiance, ou, pour mieux dire, est plus approché de la réalité que les diverses valeurs : $t = 706°,5$, $P = 1859^{atm}$, $w = 0^{mc},00172$, que nous avions obtenues comme limites de $u = 0$.

Le sulfure de carbone, le bichlorure de carbone, l'éther, etc., nous conduiraient exactement aux mêmes conclusions que l'eau, à savoir :

1° Que APu croît jusqu'à une certaine limite, puis décroît jusqu'à zéro, à mesure que la température s'élève; 2° que de

plus les valeurs de P à cette limite ne sont pas à beaucoup près aussi considérables qu'on aurait pu s'y attendre.

Des expériences un peu correctes pour la détermination directe de la pression et de la température, qui répondent à $u = 0$, seraient certainement entourées de grandes difficultés; elles seraient peut-être irréalisables quant à l'eau; je pense, au contraire, qu'elles pourraient s'exécuter sans trop de danger sur le sulfure et le bichlorure de carbone, l'éther, le chloroforme, etc., pour lesquels la limite $u = 0$ existe à des pressions et à des températures abordables expérimentalement.

Chacun aperçoit à première vue qu'elles constituent un des *desiderata* les plus importants de la Physique moléculaire. La seule tentative qui ait été faite en cette direction, quoique dans un but un peu différent, remonte à Cagniard de Latour. Ce courageux observateur a étudié l'eau, l'éther, l'alcool et le sulfure de carbone. Ayant rempli d'eau le quart environ de la capacité d'un tube de verre très-résistant, fermé ensuite à la lampe après avoir été purgé d'air, il a chauffé graduellement jusqu'à ce que l'eau eût complétement disparu (en vapeur) dans le tube. Il a reconnu que le point où a lieu ce phénomène répond à la température du zinc fondant, c'est-à-dire à environ 400 degrés.

En admettant ce nombre comme exprimant réellement la température à laquelle le volume de la vapeur d'eau est $V = 0^{mc},004$ et en calculant la pression avec la formule de Roche, on trouve

$$P = 258^{atm} = 2665914^{kg},$$

d'où il résulte

$$APu = \frac{2665914(0,004 - w)}{425}.$$

En partant de ma formule empirique, on a

$$w = 0^{mc},001538$$

et, par suite,

$$u = 0,004 - 0,001538 = 0,002462,$$

d'où

$$APu = 15^{cal},44.$$

Si nous prenons encore ces nombres dans leur ensemble pour ce qu'ils sont, pour des approximations éloignées, ils ne peuvent pourtant nous laisser aucun doute sur la marche générale du terme APu. Tandis qu'à zéro on a

$$APu = 31^{cal},094,$$

la valeur de ce produit à 250 s'élève à 50 calories, pour descendre ensuite de plus en plus rapidement jusqu'à zéro.

A l'aide d'une méthode expérimentale déjà plus perfectionnée, Cagniard de Latour a trouvé qu'on a très-sensiblement :

Pour l'alcool à 259°	$P = 119^{atm}$	$?V_s = 3w_0 = 0,00368$
Pour l'éther sulfurique à 200°	$P = 37$	$?V_s = 2w_0 = 0,0027$
Pour le sulfure de carbone à 275°.	$P = 78$	$?V_s = 2w_0 = 0,00245$

On verra bientôt pourquoi j'accompagne d'un point d'interrogation V ou le volume spécifique de la vapeur.

Mes formules empiriques pour la dilatation des liquides ne peuvent certainement plus être employées ici avec confiance, mais non pas simplement parce que j'ai été forcé de m'arrêter à des températures inférieures à celles où Cagniard de Latour a porté les trois liquides précédents. La raison principale en est que j'ai opéré sous une *pression constante* (16 atmosphères), tandis que le volume spécifique w, qui entre dans le produit $AP(V - w)$, est celui du liquide saturé et soumis par consé-

quent, comme la vapeur elle-même, à la pression *variable* qui répond au point de saturation. Cette considération a très-peu d'importance tant qu'il s'agit de liquides peu élastiques (comme l'eau, le sulfure et le bichlorure de carbone, etc.), pris à des températures, et par suite à des pressions modérées. Il n'en est plus du tout ainsi lorsque, quant à un liquide quelconque, on s'approche du point où $w = V$; vers ce terme, tous les liquides, en effet, doivent devenir élastiques, et l'expérience (supposée possible) sur leur dilatation donne des résultats fictifs, si l'on ne maintient pas sans cesse P égal à la tension du *liquide saturé*. C'est en ce sens surtout qu'une formule empirique construite pour des liquides tenus à 16 atmosphères par exemple, et pour les températures inférieures à celle du point d'ébullition à 16 atmosphères, devient fautive et donne des résultats imaginaires, si l'on y introduit des températures supérieures à ce point. Celle que j'ai établie, quant à l'alcool par exemple, conduit à $w = 0^{mc},0055$ quand on y pose $t = 259^{\circ}$: cette valeur est certainement beaucoup trop forte.

On commettrait toutefois une erreur si l'on concluait des essais de Cagniard de Latour qu'à 259 degrés on a réellement $V = 0^{mc},0036$ pour l'alcool (par exemple). Par la manière dont ont été conduites les expériences, il était impossible d'arriver à la vraie valeur de V. L'appareil (*fig.* 3) dont s'est servi cet habile observateur consistait en un siphon à branches inégales fermées par les deux bouts. La partie *abc* était pleine de mercure, la partie *va* était remplie exactement par le liquide essayé; la partie *oc* de la plus longue branche était pleine d'air sec et était tenue à une température constante : cette branche servait ainsi de manomètre. La plus courte branche était chauffée graduellement dans un bain d'huile. Il résulte de cette disposition que le liquide commençait par se dilater

par la chaleur, puis se vaporisait en partie, de façon que la pression de l'air, augmentée de celle de la colonne de mercure, fît équilibre à la tension du corps. Lorsqu'on continuait de chauffer, il se produisait de plus en plus de la vapeur, et en même temps *le volume spécifique du liquide non encore évaporé s'accroissait* aussi sans cesse; mais, en raison de l'espèce de manomètre employé, la course de la colonne de mercure en *co* diminuait rapidement pour des accroissements égaux de pression, et par suite les accroissements des volumes relatifs offerts en *va* à la vapeur diminuaient rapidement eux-mêmes. Les conséquences de cette diminution sont faciles à apercevoir. Pour fixer les idées, désignons par t_s et P_s la température et la pression auxquelles on a $w_s = V_s$. Supposons qu'on ait $w_s = 4w_0$ (w_0 étant le volume à zéro); mais que l'espace *va'* offert au corps soit trop petit pour ce volume lorsque, par la compression de l'air en *c'o*, on a atteint P_s et t_s. Qu'arrivera-t-il si nous continuons de chauffer jusqu'à $t_r > t_s$? La pression va s'élever à $P_x > P_s$; le volume offert au corps s'accroîtra un peu; il deviendra, je suppose,

Fig. 3.

$$w_r = 3,5\,w_0;$$

mais il sera encore *inférieur* au volume spécifique

$$w_s = V_s = 4w_0.$$

Dans ces nouvelles conditions, la totalité du liquide pourra se vaporiser néanmoins, mais elle passera à l'état de *vapeur surchauffée*. Nous aurons en *va* une vapeur dont la densité sera *plus grande* que celle du liquide qui la produit.

Il n'est pas impossible que tel ait été le cas pour l'alcool,

pour l'éther sulfurique surtout, dans les expériences de Cagniard de Latour; il n'est nullement impossible, que dis-je! il est même probable que l'on a ici

$$w_s = V_s > 2w_0,$$

et qu'au point où le volume du liquide saturé est devenu égal au volume de sa vapeur saturée l'éther sulfurique occupe un volume plus grand que celui, $0^{mc},0027$, trouvé par Cagniard de Latour.

Je me suis étendu à dessein sur la discussion précédente. Si j'ai réussi à être clair, elle aura montré comment l'état ($w_s = V_s$) sert en quelque sorte de transition graduée entre l'état liquide (ou solide) et l'état gazeux, et comment un corps solide ou liquide peut devenir gazeux par *gradations insensibles* et sans bouillir; elle aura montré sur quoi repose ce que nous considérions à tort jusqu'ici comme un *saut brusque inévitable*. L'ébullition, le passage brusque, à pression et à température constantes, d'un corps de l'état liquide (ou solide) à l'état de vapeur, n'a lieu que parce que l'équilibre de la somme des pressions [(P = const.) + R] avec la répulsion calorifique BT ne peut exister, à une même température T_s, que pour les deux positions atomiques répondant à ($w_s - \Psi$) et à ($V_s - \Psi$), mais pour aucune des positions intermédiaires. Comme à chacune de celles-ci répond une valeur particulière de R, il faut aussi une valeur particulière de P pour compléter l'égalité

$$P + R = BT.$$

Les caractères spécifiques que nous présente le phénomène de l'ébullition (température et pression constantes) dépendent des pressions dont nous disposons dans le milieu où nous vivons. Si nous pouvions expérimenter sur l'eau sous une pression

de 5000 ou 6000 atmosphères, le phénomène de l'évaporation nous apparaîtrait tout autre. En élevant graduellement la température du liquide, nous le verrions se dilater graduellement aussi, et indéfiniment, il passerait par degrés insensibles à la forme gazeuse. Ces conditions, irréalisables dans notre milieu ambiant, ces conditions par suite desquelles un corps doué de la densité d'un liquide possède en réalité les propriétés d'un gaz se réalisent probablement pour l'ensemble des corps qui forment les parties internes de la masse du Soleil et des étoiles. Nous aurons à revenir sur ce dernier sujet.

Notre discussion vient de placer sous son vrai jour la marche nécessaire, d'abord ascendante et puis descendante, du terme APu, qui spécifie pour ainsi dire le phénomène de l'ébullition et de l'évaporation. La détermination de la température t_m, et par suite celle de la pression P_m et du volume V_m, différentiel u_m, auxquels répond pour chaque liquide la valeur *maxima* de $(APu)_m$, seraient de la plus haute importance.

Si nous partions des Tables calculées jusqu'ici, et je n'en excepte pas celles que j'ai données moi-même dans les *Annales de Chimie et de Physique* (4e série, t. XI), ce *maximum* serait connu déjà pour un assez grand nombre de liquides. On aurait :

Pour l'éther	$(APu)_m = 8,937$	90
Pour le sulfure de carbone	$(APu)_m = 8,922$	130
Pour le bichlorure de carbone . .	$(APu)_m = 4,631$	130

et, à partir des températures indiquées, la valeur de APu décroîtrait même assez rapidement.

J'ai fait voir que la marche de ces nombres est en désaccord non-seulement avec notre théorème (ω), mais avec les principes les plus simples de la Thermodynamique. J'ai montré que, tant que les valeurs de u, et par suite de V, sont assez

grandes pour que u ne diffère de V que d'une fraction très-petite, il est impossible qu'on ait

$$(\mathrm{AP}u)_m > (\mathrm{AP}u)_0 \quad \text{pour} \quad t_0 > t_m.$$

Bien que notre théorème (ω) soit le résultat d'une démonstration rigoureuse et n'ait aucun caractère hypothétique, bien des personnes pourraient être portées à voir dans la contradiction que j'ai signalée une espèce de négation de son universalité et de son exactitude. Pour me conformer à l'esprit général de cet Ouvrage, pour continuer à mettre toujours le plus possible la confirmation expérimentale à côté des résultats de la théorie, je me suis donc décidé à reprendre, sous une nouvelle forme, les expériences si difficiles et, je puis ajouter, si dangereuses, sur les densités des vapeurs à haute pression, que j'ai relatées en partie dans le volume précédent.

L'appareil dont je me suis servi est le même que celui que j'ai décrit dans ce dernier. J'en reproduis cependant ici la figure et la description sommaire, pour faire comprendre plus facilement quelques modifications essentielles que j'ai apportées à sa construction et surtout à la marche des expériences.

RRRR (*fig.* 4) est un réservoir de cuivre rouge, à parois résistantes, de $24^{\mathrm{lit}},49$ de capacité à zéro, placé dans un bain d'huile CCCC dont on peut élever à volonté et maintenir à $0^{\circ},1$ près la température. C'est ce réservoir qui sert de jaugeur ou de volumètre pour chaque poids de vapeur qui s'y trouve.

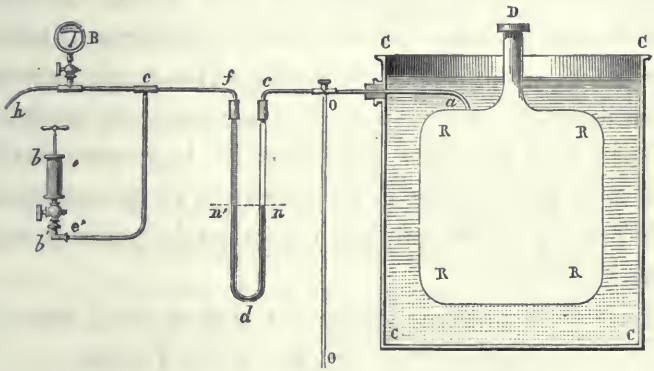
J'ai admis 0,00005 pour le coefficient de dilatation cubique du cuivre; j'ai constaté de plus que, par suite de l'élasticité du métal, la capacité croissait de $\left(\frac{0^{\mathrm{lit}},054}{15}\right)$ par atmosphère de pression interne. On a donc, en désignant par π le poids

de vapeur, par N^{atm} l'excès de pression et par t la température,

$$V_1 = (1 + 0,00005t)\left(0,021495 + N\frac{0,000054}{15}\right) : \pi$$

pour la valeur du volume spécifique de vapeur à P et à t, P étant ici la pression totale, ou $N + 1^{atm}$.

Fig. 4.



Voici comment on connaissait P.

1° Le réservoir RRRR était muni d'un col étroit fermé pendant l'expérience à l'aide d'un bouchon taraudé. De ce col (et sous le niveau de l'huile) partait un tube de cuivre de $0^m,001$ de diamètre interne, venant aboutir au haut du siphon renversé *fdc*.

La branche descendante de ce siphon était formée d'un tube de fer de $0^m,01$ de diamètre interne; la branche ascendante était formée d'un tube de cristal d'un diamètre bien moindre. Le siphon était plein de mercure jusqu'en *nn'*; le rapport du diamètre interne était tel, que quand le niveau s'abaissait de $0^m,6$ dans le tube de cristal, il ne s'élevait que de $0^m,05$ dans la branche en face.

Le haut de la branche de cristal était en rapport : 1° avec la cuvette fermée d'un manomètre à mercure de 12 mètres de hauteur en tube de cristal ; 2° avec un manomètre à ressort (Bourdon), servant de guide à l'opérateur ; 3° avec une petite pompe foulante *bb'*, servant à pousser de l'eau dans la partie supérieure de la cuvette du manomètre. Lorsque la pression s'élevait dans le réservoir RRRR, le mercure, en s'élevant dans la branche ascendante du siphon, tendait à passer dans les tubes aboutissant aux deux manomètres : en faisant alors fonctionner la petite pompe, on maintenait parfaitement constant le niveau *nn'*, et la pression de RRRR se lisait approximativement au manomètre à ressort et exactement au manomètre à mercure et à air libre ; elle était ici la somme des hauteurs B + H de mercure au baromètre et au manomètre.

2° Je passe à la détermination de π ou du poids de vapeur contenu en RRRR.

Le haut de la branche de fer du siphon était muni d'un tube de cuivre capillaire *oo* : on en va voir l'usage.

Le col de ce réservoir étant ouvert et le bain d'huile étant tenu à une température constante d'au moins 150 degrés, on versait dans le réservoir environ 500 grammes d'eau pure.

Cette eau, au bout de peu d'instants, entrait en ébullition et chassait tout l'air qui remplissait RRRR. Lorsqu'elle était entièrement évaporée, on fermait rapidement le bouchon taraudé. L'extrémité libre et ouverte du tube capillaire était alors introduite par l'une des tubulures d'un flacon de Woolf, de façon à plonger de 1 centimètre environ dans de l'acide sulfurique dont ce flacon était plein aux trois quarts. L'autre tubulure était mise en rapport avec une machine pneumatique.

Au moment où celle-ci commençait à fonctionner, la va-

peur d'eau d'abord à 1 atmosphère du réservoir affluait par le tube de cuivre et se condensait complétement dans l'acide. En moins d'un quart d'heure, la tension de la vapeur tombait en RRRR de B à $0^m,015$ au plus. Cette tension était indiquée exactement par le mercure du siphon renversé lui-même.

Lorsque la raréfaction avait atteint son maximum, on notait la température du bain d'huile et la tension de la vapeur; on retirait avec précaution le tube capillaire du flacon de Woolf, et l'on en plongeait vivement l'extrémité dans de la cire d'Espagne fondue.

Le lendemain, quand le bain d'huile était complétement refroidi, je procédais à l'introduction du liquide dont je voulais étudier la vapeur. Un flacon plein de ce liquide étant équilibré sur une bonne balance, on plaçait sur le plateau du flacon un poids égal à celui du liquide qu'on voulait essayer; on brisait l'extrémité du tube capillaire, et on l'introduisait vivement dans le liquide. L'équilibre des plateaux s'étant rétabli, on retirait le tube capillaire pour le plonger dans un bain d'étain fondu : telle était la manière de procéder quant aux liquides très-volatils, comme l'éther, le sulfure de carbone. Les liquides moins volatils, chlorure de carbone, benzine, alcool, étaient pesés dans un vase à précipité, couvert d'un couvercle en carton pendant la plus grande partie de l'opération. L'extrémité du tube capillaire était alors brisée dans le liquide même. J'évitais ainsi toute rentrée d'air, bien que celle-ci fût, dans les cas les plus défavorables, tellement faible qu'il n'y avait pas lieu d'en tenir compte.

D'après ce qui précède, on voit que le réservoir prêt à être élevé aux températures voulues renfermait : 1° une quantité très-petite, mais facile à déterminer, de vapeur d'eau ($0^{gr},1$); 2° des traces négligeables d'air (quelques centimètres cubes au plus sur 21495); 3° enfin le poids de liquide pesé, dimi-

nué de la quantité constante qui restait dans les tubes capillaires et dans le haut du siphon; cette quantité à déduire ne dépassait d'ailleurs pas 5 grammes. Le poids de vapeur renfermé en RRRR s'élevait donc à (M — 5).

L'appareil étant ainsi prêt à fonctionner, je poussais rapidement la température à 20 ou 25 degrés *au-dessus du point de saturation présumé* répondant à la densité de la vapeur présente. Il était très-facile de savoir à peu près quand ce point était atteint. Tant qu'il se trouvait du liquide non encore évaporé dans le réservoir, la tension de la vapeur croissait, en effet, avec une très-grande rapidité, tandis qu'une fois que tout était réduit en vapeur et que l'augmentation de pression n'était plus due qu'à la dilatation de la vapeur elle-même, l'ascension du mercure dans le manomètre se ralentissait presque subitement. La température maxima étant atteinte, je la maintenais rigoureusement, jusqu'à ce que le manomètre n'indiquât plus aucune variation de pression; puis, par une addition graduée d'huile froide dans le bain CCCC, je faisais tomber le thermomètre de 5 en 5 degrés d'abord, puis de 2 en 2 degrés, de 1 en 1 degré, en n'inscrivant les nombres, après chaque abaissement, que quand le thermomètre et le manomètre étaient devenus stables.

Par ce procédé, et contre mon attente, je l'avoue, il m'a été possible de déterminer dans chaque cas le point de saturation à $\frac{1}{2}$ ou même à $\frac{1}{4}$ de degré près. Tant que ce point n'était pas atteint, la vapeur surchauffée baissait de pression, par le refroidissement, de quantités presque proportionnelles aux chutes de température. Au contraire, au moment même où le point de saturation était franchi, la chute de pression devenait beaucoup plus rapide et prenait la marche indiquée par les Tables de tension de M. Regnault. Lorsque, par erreur, je laissais tomber la température au-dessous du point de satu-

ration, je corrigeais le mal en réchauffant de 10 degrés au moins, pour réévaporer tout le liquide déjà condensé, et je recommençais.

Cette méthode d'expérimentation a constitué un progrès réel par rapport à celle que j'avais suivie d'abord, et qui consistait à procéder par températures ascendantes. On voit d'ailleurs que, dans la construction même de l'appareil, je me suis conformé au principe que je me suis posé depuis longtemps : c'est d'opérer sur d'assez grandes quantités pour annuler toutes les erreurs partielles et rendre inutiles les corrections. Pour certains liquides et certaines pressions, la dose de vapeur en expérience s'est élevée à 1 kilogramme.

Ainsi que l'a fait très-justement remarquer M. Regnault, le choix qu'on peut faire parmi les liquides (et les vapeurs) à soumettre à des expériences calorimétriques, volumétriques, etc., est fort limité, dès qu'il est question d'aller à des températures un peu élevées. Les composés de nature complexe (éther, chloroforme, etc.) sont d'une mobilité excessive dans leur constitution, et l'on ne peut tirer aucune conclusion positive des résultats auxquels ils conduisent; nous allons bientôt en avoir des preuves. D'autres composés, quoique de nature plus stable et d'origine inorganique, corrodent les vases où on les soumet à l'expérience. Au point de vue particulier de mes recherches, mon choix était d'ailleurs encore plus restreint.

Parmi les liquides dont M. Regnault a étudié les tensions des vapeurs, les chaleurs totales d'évaporation et les capacités vulgaires, le sulfure, le bichlorure de carbone et l'éther sulfurique sont les seuls pour lesquels les valeurs de $AP\mu$ affectent déjà, dans les Tables actuelles, la marche rétrograde dont j'ai parlé. Ce sont ceux-là naturellement que j'ai commencé par soumettre à l'expérience. J'y ai joint ensuite l'al-

cool et la benzine, cette dernière surtout pouvant être exposée sans inconvénient à des températures assez élevées.

SULFURE DE CARBONE.

$$\log P = -0{,}0669837 + \frac{(t-50)\,0{,}013820445}{1+(t-50)\,0{,}0034724353}.$$

Poids en vapeur, 410^{gr}.

Volume du réservoir, $0^{mc},021649$.

t	h	P	V	APV	APu
$143^{\circ},9$	$5^{m},666$	»	»	»	»
136,2	5,567	»	»	»	»
124,4	5,362	»	»	»	»
123,5	5,328	»	»	»	»
121,6	5,264	»	»	»	»
121	5,251	7139^{kg}	$0^{mc},05279$	$8^{c},867$	$8^{c},714$ (*e*) $8^{c},906$ (*c*)
119,9	5,133	»	»	»	»

Poids en vapeur, 706^{gr}.

Volume du réservoir, $0^{mc},0217$.

171,7	10,099	»	»	»	»
169,6	10,05	»	»	»	»
164,7	9,891	»	»	»	»
159,7	9,739	»	»	»	»
157,7	9,667	»	»	»	»
156,2	9,612	»	»	»	»
153,7	9,524	»	»	»	»
152,38	9,482	128917^{kg}	$0^{mc},03073$	$9^{c},321$	$9^{c},03$ (*e*) $8^{c},89$ (*c*)
152,2	9,459	»	»	»	»
152,15	9,443	»	»	»	»
151,26	9,298	»	»	»	»

Poids en vapeur, 853^{gr}.
Volume du réservoir, 0^{mc},02172.

t	h	P	V	APV	APu
170°	11^{m},948	»	»	»	»
165,33	11,78	160161^{kg}	0^{mc},025468	9^{c},597	9^{c},236
162,75	11,29	»	»	»	»
160,79	10,935	»	»	»	»
158,99	10,574	»	»	»	»
156,82	10,23	»	»	»	»
154,12	9,895	»	»	»	»

BICHLORURE DE CARBONE.

$$\log P = 0,1664597 + \frac{0,01118714 9(t - 100)}{1 + 0,00277338(t - 100)}.$$

Poids en vapeur, 455^{gr}.
Volume du réservoir, 0^{mc},021645.

157	3,272	»	»	»	»
148,7	3,217	»	»	»	»
146,8	3,183	»	»	»	»
138	3,102	»	»	»	»
133,6	3,055	»	»	»	»
131,6	3,035	»	»	»	»
130,5	3,027	41155^{kg}	0^{mc},047573	4^{c},607	4^{c},537 (*e*) 4^{c},631 (*c*)
130,28	3,013	»	»	»	»
129,29	2,948	»	»	»	»

Poids en vapeur, 856^{gr}.
Volume du réservoir, 0^{mc},0217.

171	5,987	»	»	»	»
167,25	5,94	»	»	»	»
163,5	5,891	80094^{kg}	0^{mc},02535	4^{c},777	4^{c},632 (*e*) 4^{c},517 (*c*)
163,23	5,866	»	»	»	»
161,35	5,772	»	»	»	»

BENZINE.

$$w = 0{,}0011186(1 + 0{,}001133t).$$

Poids en vapeur, 195gr.
Volume occupé, 0mc,02164.

t	h	P	V	APV	APu
0	m				
147,3	2,717	»	»	»	»
136,5	2,63	»	»	»	»
131,5	2,586	»	»	»	»
129,4	2,565	»	»	»	»
127,5	2,531	34411kg	0mc,111	8c,987	8c,883

Poids en vapeur, 398gr.
Volume occupé, 0mc,021689.

194	5,908	»	»	»	»
183,8	5,744	»	»	»	»
178,9	5,658	»	»	»	»
174,1	5,574	»	»	»	»
169	5,485	»	»	»	»
163,5	5,37	73000kg	0mc,05449	9c,36	9c,131
162	5,264	»	»	»	»

Poids en vapeur, 600gr.
Volume occupé, 0mc,021721.

212,4	8,849	»	»	»	»
192,3	8,321	»	»	»	»
186,5	8,098	109964kg	0mc,0362	9c,366	9c,016
184,9	7,91	»	»	»	»

Poids en vapeur, 788gr.
Volume occupé, 0mc,021757.

216,5	11,046	»	»	»	»
210	10,869	»	»	»	»
205	10,678	»	»	»	»
202	10,588	143954kg	0mc,02761	9c,36	?

ALCOOL ANHYDRE.

$$\log P = 0,2291493 = \frac{(l-100)\,0,0149723}{1+(t-100)\,0,0037013185}.$$

Poids en vapeur, 293^{gr}.

Volume occupé, $0^{mc},021671$.

t	h	P	V	APV	APu
170°	$7^{m},206$	»	»	»	»
160	6,943	»	»	»	»
155	6,787	»	»	»	»
152	6,694	»	»	»	»
150	6,615	»	»	»	»
148	6,544	»	»	»	»
145,22	6,444	87613^{kg}	$0^{mc},07396$	$15^{c},247$	$14^{c},94$ (*e*) $16^{c},3$ (*c*)
143,56	6,178	»	»	»	»
139,14	5,552	»	»	»	»

Poids en vapeur, 497^{gr}.

Volume occupé, $0^{mc},021711$.

180	11,59	»	»	»	»
175	11,318	»	»	»	»
173	11,2	»	»	»	»
171	11,055	»	»	»	»
167,58	10,928	148603^{kg}	$0^{mc},043684$	$15^{c},274$	$14^{c},715$ (*e*) $16^{c},5$ (*c*)
166,96	10,78	»	»	»	»
165,56	10,45	»	»	»	»

ÉTHER SULFURIQUE.

$$\log P = 0,10418 65 + \frac{0,01375486 1 (t - 50)}{1 + 0,0032939944 (t - 50)}.$$

Poids en vapeur, 300gr.
Volume occupé, 0mc,021638.

t	h	P	V	APV	APu
112°,5	4m,235	»	»	»	»
108,4	4,192	»	»	»	»
100,8	4,073	»	»	»	»
96	3,993	»	»	»	»
92,9	3,944	»	»	»	»
92	3,933	»	»	»	»
90,8	3,905	»	»	»	»
90	3,872	52644kg	0mc,07213	8c,934	8c,736 (*e*) 8c,937 (*c*)
89,1	3,807	»	»	»	»

Poids en vapeur, 646gr.
Volume occupé, 0mc,021655.

154,3	8,874	»	»	»	»
143	8,516	»	»	»	»
134,8	8,228	»	»	»	»
128,4	8,007	»	»	»	»
125,1	7,888	»	»	»	»
123,8	7,835	»	»	»	»
122,5	7,785	»	»	»	»
120	7,702	104716kg	0mc,03352	8c,259	7c,803 (*e*) 8c,655 (*c*)

Poids en vapeur, 802gr.
Volume occupé, 0mc,021672.

150	10,303	»	»	»	»
141	9,868	»	»	»	»
135	9,636	»	»	»	»
130	9,437	128305kg	0mc,02702	8c,157	7c,628

Si l'on compare les valeurs tout expérimentales (*e*) que donnent pour APu les cinq tableaux précédents avec celles (*c*) que l'on calcule à l'aide de l'équation

$$\mathrm{AP}u = \frac{\mathrm{P}r}{\mathrm{T}\frac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}},$$

on est frappé de deux faits, *en apparence* contradictoires entre eux; et cependant les valeurs de APu et de APV, que donnent ces tableaux, nous conduisent à des conclusions très-nettes :

1° En ce qui concerne le sulfure et le bichlorure de carbone, nous voyons tout d'abord que les valeurs expérimentales de APu s'approchent autant qu'on pouvait le désirer des valeurs tirées de l'équation

$$\mathrm{AP}u = \frac{\mathrm{P}r}{\mathrm{T}\frac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}},$$

et qu'elles donnent ainsi une belle confirmation de l'exactitude théorique de cette équation. Mais nous voyons aussi que, tandis que les valeurs tabulaires de APu ont leur maximum déjà à 130 degrés, les valeurs expérimentales ne l'ont pas même atteint encore à 163 degrés. Ce résultat n'implique en aucune façon une contradiction quelconque entre la théorie et l'expérience, comme bien des personnes pourraient le conclure; il nous montre seulement que nous ne connaissons pas exactement les valeurs de r ou de $(\lambda - q)$ dans les températures élevées. Je dis que le maximum de APu n'est pas atteint à 163 degrés; d'après la marche ascendante assez rapide encore des nombres, on peut hardiment affirmer que ce maximum n'a lieu que bien au-dessus de cette température. Si je n'ai pas dépassé ce terme, c'est parce que la vapeur du bichlorure corrodait fortement le cuivre du réservoir une fois qu'elle atteignait de 170 à 180 degrés.

2° En ce qui concerne la vapeur de benzine, je n'ai naturellement pu calculer les valeurs de APu, puisque la relation de w et de t n'est pas connue, et qu'ainsi $V - w = u$ est inconnu aussi; mais on voit que les valeurs de APV du moins restent stables à partir de 160 jusqu'à 202 degrés.

3° Les résultats que présentent l'éther et l'alcool confirment, et même bien au delà, les remarques qu'a faites depuis longtemps M. Regnault quant à l'instabilité de ces combinaisons. L'alcool dont je me suis servi avait été obtenu en distillant l'alcool dit *de bon goût* du commerce sur de la chaux vive en poudre. L'éther était aussi celui du commerce, mais il a été lavé à l'eau, laissé quelques jours sur du chlorure de calcium fondu et puis distillé avec de la chaux en poudre. Bien que les tensions de ces deux corps répondissent toujours aussi exactement que possible à celles que donnent les Tables de M. Regnault, il n'en est pas moins certain que, dans les températures élevées (120 degrés pour l'éther, 140 degrés pour l'alcool), les valeurs de APu, calculées à l'aide de l'équation

$$\mathrm{AP}u = \frac{r\mathrm{P}}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}},$$

diffèrent considérablement de celles qu'a données l'expérience. Ces différences dérivent indubitablement de ce que les deux corps éprouvent des modifications profondes dans leur constitution moléculaire, lorsqu'on les soumet à des températures trop élevées. L'une de mes expériences sur l'éther a même complétement échoué par la raison que j'indique; elle mérite d'être citée avec quelques détails. Voulant pousser la pression aussi haut que le permettait mon manomètre, j'avais introduit 970 grammes de liquide dans le réservoir, ce qui donnait un volume spécifique de $0^{mc},02237$ et une densité

de $44^{kg},16$. La quantité indiquée a été réduite complétement en vapeur vers 135 degrés; je n'ai élevé la température que jusqu'à 141 degrés. En faisant ensuite refroidir successivement de 140 à 130 degrés, je remarquai que la condensation n'avait plus lieu comme de coutume; la pression baissait très-lentement, et il me fut impossible de savoir quand le point de saturation avait été atteint. J'attribuai ce fait à une décomposition de l'éther et à la formation d'un gaz. En effet, ayant coupé l'extrémité du tube *oo* et l'ayant plongée dans de l'eau à zéro, je reconnus que la vapeur qui se précipitait dans l'eau ne s'y condensait que partiellement, et qu'une multitude de bulles remontaient à la surface. Je n'ai pas besoin de dire qu'avec le sulfure et le bichlorure de carbone je recueillais pour ainsi dire sans perte, par le moyen précédent, tout ce que j'avais introduit dans le réservoir.

En résumé et pour formuler nettement les conclusions qui découlent de ce paragraphe, nous dirons qu'il n'existe aucune contradiction entre la marche réelle des valeurs de APu et le théorème (ω) ou $P(V - \Psi) = P_0(V_0 - \Psi)$, et que la marche rétrograde de APu, *fortement anticipée* dans les Tables actuelles, ne commence qu'à un point où l'on ne peut plus, sans erreur considérable, confondre les diverses variables V, $(V - \Psi) = v$ et $(V - \varpi) = u$.

§ IV.

Digression. Relation de la pression et de la température dans les vapeurs saturées.

Il est peu de questions qui aient plus exercé l'esprit des physiciens et des mathématiciens que la recherche de la loi naturelle qui exprime la dépendance de la pression et de la tem-

pérature dans les vapeurs arrivées à leur point de saturation. En dépit de tous les efforts des chercheurs, on n'est parvenu pourtant qu'à des formules soit tout empiriques, soit au moins semi-empiriques et semi-rationnelles, qui permettent de trouver plus ou moins approximativement la pression d'une vapeur, étant connue sa température ou réciproquement. Qu'une telle loi existe et soit toujours identique dans sa forme à quelque corps qu'elle s'applique, c'est ce qui ne peut être douteux pour personne, et c'est ce qui est rendu évident par cette remarque, que les formules empiriques tolérablement exactes, quelles qu'elles soient d'ailleurs, qui conviennent à telle vapeur, s'adaptent aussi à toutes les autres, à la seule condition qu'on y modifie convenablement les facteurs constants dérivés des données expérimentales.

Mon but ici, le lecteur le pressent, n'est ni d'ajouter une formule empirique de plus à toutes celles qu'on a proposées ni de perfectionner l'une ou l'autre de celles qui s'approchent le plus d'exprimer la réalité des phénomènes, mais de montrer que la loi naturelle, encore inconnue, qui relie P et t ne saurait être ce qui constitue une relation *directe*, que cette loi est nécessairement le résultat de la combinaison des deux autres et qu'ainsi elle ne peut, comme je l'ai déjà dit (t. I, p. 314 et 379), revêtir ce caractère de simplicité que nous voulons à toute force trouver dans les lois naturelles. M. Clausius a présenté, depuis longtemps déjà, des réflexions remarquables de justesse sur ce sujet. Je reprendrai celui-ci sous une autre face, en harmonie avec l'ensemble des vues développées dans cet Ouvrage.

L'équation fondamentale et correcte en toute hypothèse

$$\mathrm{AP}u = \frac{\mathrm{P}r}{\mathrm{T}\dfrac{d\mathrm{P}}{d\mathrm{T}}}$$

se met aisément sous la forme

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P + \frac{H}{u}},$$

si l'on se rappelle que $r = APu + \rho$ et si l'on écrit $\rho = AH$, H désignant le travail interne qui s'exécute pendant le passage du liquide (ou du solide) du volume w_s au volume V_s.

Mais, en toute hypothèse, nous pouvons faire aussi

$$H = \int_{w_s - \Psi}^{V_s - \Psi} R\,dv,$$

dv désignant l'accroissement du volume interatomique qui a lieu pendant l'évaporation et R désignant, comme de coutume, tout l'ensemble des résistances internes surmontées. Il résulte de là, en posant $w_s - \Psi = v_s$ et $V_s - \Psi = \Upsilon_s$,

$$\frac{dT}{T} = \frac{dP}{P + \frac{1}{V_s - w_s}\int_{v_s}^{\Upsilon_s} R\,dv}.$$

Cette équation, des plus claires et des plus simples au point de vue purement mathématique, est fort complexe au point de vue physique et mérite d'être discutée à fond.

Au premier abord, il semble qu'on puisse en tous cas intégrer le membre gauche, de telle sorte qu'on ait

$$\log T + c = \int \frac{dP}{P + \frac{1}{V_s - w_s}\int_{v_s}^{\Upsilon_s} R\,dv}.$$

Il n'en est nullement ainsi pourtant. Nous avons à faire tout d'abord une remarque des plus frappantes. Les deux grandeurs variables V_s et w_s qui figurent dans notre équation, tout en exprimant des volumes, ont un sens complétement diffé-

rent de celui de la variable v. Cette différence repose sur la nature même du phénomène physique traduit mathématiquement, et non pas du tout sur le caractère nouveau et insolite de ce que nous avons appelé le *volume interatomique*.

Tandis que V_s et w_s répondent à deux états, l'un antérieur, l'autre postérieur à l'évaporation de l'unité de poids du corps; tandis que ces grandeurs ont une valeur définie et arrêtée pour chacune des valeurs de P_s et de la température relative T_s, v, au contraire, répond à toutes les valeurs possibles du passage de w à V, à une même pression et à une même température, et cette variation est indépendante de P et de T. L'accroissement infinitésimal dv est, en un mot, d'une autre nature, d'une autre espèce que les accroissements dV et dw. Cette différence se reporte en totalité sur l'*espèce* des deux éléments correspondants dP et dT : ceux-ci aussi, comme V et w, répondent à des états différents du même corps, si rapprochés qu'on voudra d'ailleurs, et non à une variation continue comme v.

Ni le travail élémentaire $R\,dv$, ni la somme générale $\int R\,dv$ ne sont, il est vrai, en aucune façon fonctions de P et de T; mais les *deux limites* v_s et Υ_s le sont, au contraire, implicitement ou explicitement; à chacune des valeurs possibles de $V_s - w_s$ ou de V_s et de w_s répondent, en effet, une température et une pression particulières, et, par conséquent, répond aussi une somme particulière H_s.

De tout ce qui précède, il résulte très-manifestement que, de quelque façon simple et directe qu'on suppose lié à P le travail $H_s = \int_{w-\Psi}^{V-\Psi} R\,dv$, la fonction $P = \varphi T$ ne saurait être algébrique : elle est nécessairement de forme transcendante, et constitue très-probablement une transcendante spéciale et nouvelle.

§ V.

Relation qui existe entre la somme de forces R *et le poids atomique des corps.*

Il est pour ainsi dire évident par soi-même que la valeur de R ou de la somme des attractions réciproques des parties constituantes des corps faisant avec P équilibre à la répulsion calorifique doit, d'une manière ou d'une autre, dépendre de la *quantité* de matière présente dans un volume donné, et par suite du poids chimique. Ce n'est toutefois pas encore à ce point de vue que nous allons nous placer pour examiner les relations de a et de R; cette étude, intéressante au plus haut point, doit être précédée d'une autre plus restreinte, mais cependant d'une grande portée aussi. Au lieu de la formuler et de la définir, je vais l'aborder et la développer immédiatement.

On sait que les combinaisons des gaz se font par volumes, en rapports simples et définis, lorsque, par le calcul, on ramène ces corps à une même pression et à une même température : à $0^m,76$ ou 1 atmosphère, et à zéro ou $T = 272,85$, par exemple. On a conclu de là qu'un même volume représente, pour n'importe quel gaz, un même nombre d'atomes.

Nous allons voir bientôt que cette loi de combinaison ne peut être que plus ou moins approximative; mais le degré d'approximation est facile à déterminer, et des conclusions des plus importantes découlent du principe considéré en lui-même.

Désignons, comme jusqu'ici, par Δ_0 la densité (ou le poids de l'unité de volume) d'un gaz à zéro et à $0^m,76$; par a son poids atomique, qu'il s'agisse d'un gaz simple ou composé,

et par N le nombre d'atomes que représente a. Si notre loi de combinaison est rigoureuse, il est clair qu'on a

$$\frac{\Delta N}{a} = \text{const.}$$

Pour l'hydrogène, on a

$$\Delta = 0^{kg},089578, \quad a = 6,5, \quad N = 1;$$

d'où

$$\frac{\Delta N}{a} = \frac{0^{kg},089578.1}{6,25} = 0,014333.$$

Pour l'azote on a

$$\Delta = 1,256167, \quad a = 87,5, \quad N = 1;$$

d'où

$$\frac{\Delta N}{a} = \frac{1,256167}{87,5} = 0,0143562.$$

Enfin, pour l'oxygène, on a

$$\Delta = 1,429802, \quad a = 100, \quad N = 1;$$

d'où

$$\frac{\Delta N}{a} = \frac{1,429802}{100} = 0,014298.$$

L'approximation, comme on voit, est aussi satisfaisante qu'on peut le désirer

Il suit de là que, si tous les gaz se comportaient comme les trois précédents, on aurait pour tous aussi

$$\frac{\Delta N}{a} = \text{const.} = 0,014333,$$

et que par conséquent, si deux des valeurs Δ, a, N étaient connues, la troisième serait facile à déterminer.

Je ne sais si l'équation précédente a déjà été mise sous la forme qu'elle a ici; mais, en tous cas, c'est par la voie que

nous avons suivie pour l'établir qu'on arrive en Chimie à déterminer la densité dite *calculée* d'un gaz ou d'une vapeur. Il n'est pas inutile pour ce qui va suivre de nous arrêter à quelques exemples de ce genre. Soit proposé de trouver la densité de la vapeur de carbone à $0^m,76$ et à zéro. La densité de l'oxygène est de $1^{kg},429802$ d'après M. Regnault. L'oxyde de carbone est formé en poids de 100 d'oxygène et de 75 de carbone; il l'est en volume de 1 de chacun. On a donc la proportion

$$100 : 1,429802 :: 75 : \Delta_c,$$

d'où

$$\Delta_c = 1,072352$$

pour la densité calculée de la vapeur de carbone. Ceci revient évidemment à poser

$$\frac{1,429802 \times 1}{100} = 0,014298 = \frac{\Delta_c \times 1}{75}.$$

Soit proposé de déterminer la densité de la vapeur de soufre à $0^m,76$ et à zéro. Le poids du mètre cube d'hydrogène est $0^{kg},089378$; le gaz sulfhydrique est formé, en poids, de 12,5 d'hydrogène et de 201,16 de soufre; en volume, de 2 du premier et de 1 du second (en vapeur). Il vient donc

$$12,5 : 2.0,089578 :: 201,16 : \Delta_c,$$

d'où

$$\Delta_c = 2^{kg},8831,$$

ce qui revient encore à poser

$$\frac{2.0,089578}{12,5} = 0,014332 = \frac{\Delta_c \times 1^{mc}}{201,16}.$$

Nous venons de parler de vapeur de carbone, de vapeur de soufre à zéro et à $0^m,76$. Lorsqu'on ne se préoccupe point

de la somme de force que représente l'attraction atomique, ces vapeurs sont des *êtres* absolument *fictifs*. Lorsque, au contraire, on se tient au point de vue où nous nous sommes placé dès le début de cette deuxième branche de la Thermodynamique, ces vapeurs, quoique physiquement impossibles (à zéro et à $0^m,76$), prennent cependant un caractère rationnel et des plus clairs. Le volume spécifique

$$V = 1 : 107235 = 0,9325$$

de la vapeur de carbone, le volume $V = 1 : 2,8831 = 0,34685$ de la vapeur de soufre ne sont pas autre chose que *ceux qu'occuperait bien réellement,* à zéro et à $0^m,76$, 1 kilogramme de ces corps, *si la somme* R, que nous avons appelée *pression interne, pouvait devenir nulle.* Cette condition est une impossibilité physique, en ce sens qu'il *nous* est impossible de la remplir; mais elle est des plus claires, des plus correctes dans sa forme et n'a plus rien d'irrationnel.

Pour établir la loi $\frac{\Delta N}{a} = \text{const.} = 0,014333$, nous avons pris comme exemples les gaz qui nous ont donné

$$c_v N = KN = \text{const.} = 15,$$

en d'autres termes, ceux qui obéissent à la loi de Mariotte *non corrigée*. Il nous est facile dès ce moment de prévoir quels sont ceux qui sembleront mettre en défaut la loi

$$\frac{\Delta N}{a} = \text{const.} = 0,014333.$$

Mais développons d'abord mieux encore le principe en jeu ici.

Nous avons pris nos trois gaz à zéro et à 0,76. A une autre

température T et à une autre pression P, la densité de ces gaz serait

$$\Delta = \Delta_0 \frac{P}{0,76} \frac{272,85}{T},$$

et par conséquent notre constante aurait pour valeur

$$\text{const.} = 0,014333 \frac{P}{0,76} \frac{272,85}{T}$$

ou

$$\text{const.} = 3,91076 \frac{P}{T}$$

si nous prenons pour unité la pression atmosphérique au lieu de $0^m,76$. Il vient ainsi pour un autre gaz

$$\frac{\Delta N}{a} = 3,91076 \frac{P}{T},$$

d'où

$$\Delta_c = 3,91076 \frac{Pa}{TN}.$$

Supposons maintenant que nous ayons déterminé expérimentalement une valeur de Δ_e répondant à P et à T, et que cette valeur diffère de celle de Δ_c calculée. Cette différence ne pourra reposer que sur trois raisons, dont deux au moins sautent presque aux yeux.

1° Nous savons que, même dans les gaz les plus dilués, la pression externe P, la seule dont nous ayons la mesure et même la connaissance directes, n'est pourtant point la seule force qui, absolument parlant, fasse équilibre à la répulsion calorifique. A cette force s'ajoute toujours celle qui relève de l'attraction des atomes entre eux, de ce qu'on appelle l'*attraction moléculaire,* mais qui, dans les gaz à de faibles pressions (ou plutôt à de faibles densités, à de *grandes distances moléculaires*), est simplement assez faible pour que nous puis-

sions ne pas y avoir égard. Δ_c étant la densité qui répondrait à P seul, la densité expérimentalement constatée Δ_e répondra en réalité à une pression totale (P + R), et nous aurons

$$\frac{\Delta_e}{\Delta_c} = \frac{P + R}{P},$$

d'où il résulte

$$\Delta_e = 3{,}91076 \frac{a(P + R)}{T}$$

et par conséquent

$$P + R = \frac{NT\Delta_e}{3{,}91076\,a},$$

et, comme P est connu, il vient

$$R = \frac{NT\Delta_e}{3{,}91076\,a} - P.$$

2° Nous savons qu'en ce qui concerne les gaz qui sont très-loin de leur point de liquéfaction à P, par suite de leur température relativement élevée, on peut négliger sans erreur sensible le volume atomique Ψ. Il n'en est plus ainsi quand il s'agit de gaz ou de vapeurs très-denses. Nous devons, dans ces cas, pour nous rendre compte de la différence qui existe entre Δ_e et Δ_c, tenir compte de Ψ. Rien n'est plus simple. On a, en effet,

$$\Delta = \frac{1}{V},$$

d'où

$$\frac{1}{V} = 3{,}91076 \frac{a(P + R)}{NT},$$

et ce n'est en réalité pas V qui varie avec (P + R) et T, mais bien $(V - \Psi) = v$; il vient donc

$$\frac{1}{V - \Psi} = \frac{1}{v} = 3{,}91076 \frac{a(P + R)}{TN}.$$

Mais nous avons

$$V - \Psi = \frac{1}{\Delta} - \Psi = \frac{1 - \Delta\Psi}{\Delta};$$

il en résulte donc enfin

$$(\Delta_e) \qquad \frac{\Delta_e}{1 - \Psi\Delta_e} = 3{,}91076 \frac{a(P + R)}{TN}.$$

Cette équation complétée nous permettra bientôt de porter la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ au plus haut degré possible de généralité.

Avant d'examiner la troisième cause qui peut fausser notre loi (Δ_c), donnons quelques applications de Δ_e.

Pour le chlore à zéro et à 1 atmosphère, on a, d'après Gay-Lussac et Thenard :

$$\Delta_e = 3^{kg},2088.$$

Ici nous pouvons encore négliger Ψ et poser $\Psi\Delta_e = 0$; il en résulte

$$3{,}2088 = 3{,}91076 \frac{442{,}66}{2} \frac{1 + R}{272{,}85},$$

d'où

$$1 + R = 1^{atm},0115, \quad R = 0^{atm},0115;$$

c'est-à-dire que, dans le chlore à zéro et à 1 atmosphère, l'effet de l'attraction moléculaire s'élève à un peu plus d'un centième de celle de la pression externe P.

Prenons comme nouvel exemple le gaz acide chlorhydrique. Sa densité est

$$\Delta_e = 1{,}6527 \ (?).$$

On a d'ailleurs

$$a = 221{,}33 + 6{,}25 = 227{,}6,$$
$$N = 2;$$

d'où, en négligeant Ψ,

$$1,6527 = \frac{227,6}{2}\,0,014333(1 + R),$$

d'où

$$R = 0^{atm},0133.$$

L'acide iodhydrique nous donne de même

$$\Delta_e = 4,44 . 1,2932 = 5,7418, \qquad \text{(Gay-Lussac.)}$$
$$a = 796,$$
$$N = 2,$$

d'où

$$5,7418 = 0,014333\,\frac{796}{2}(1 + R), \quad R = 0^{atm},007.$$

3° Occupons-nous maintenant de la troisième cause qui peut troubler la loi que nous étudions. Deux exemples vont nous montrer de suite où gît la difficulté.

La vapeur d'eau, à 1 atmosphère et à 100 degrés, a pour densité

$$\Delta_e = \frac{1}{1,65} = 0^{kg},60606.$$

On a d'ailleurs

$$a = 100 + 2.6,25 = 112,5, \quad N = 3.$$

Il vient donc

$$0,60606 = 3,91076\,\frac{112,5}{3}\,\frac{1 + R}{372,85},$$

d'où

$$1 + R = 1^{atm},541, \quad R = 0^{atm},541.$$

Cette valeur est plus de cinq fois plus forte que celles que nous avons trouvées par plusieurs autres voies tout à fait rationnelles : elle est visiblement fausse.

L'acide carbonique, à 1 atmosphère et à zéro, a pour densité

$$\Delta_e = 1^{kg},977414. \qquad \text{(Regnault.)}$$

On a aussi

$$a = 2.100 + 1.75 = 275, \quad N = 3.$$

Il vient, par suite,

$$1,977414 = 0,014333 \frac{275}{3}(1 + R),$$

d'où

$$1 + R = 1^{atm},505, \quad R = 0^{atm},505.$$

Cette valeur est encore considérablement plus élevée que celle que nous avions trouvée par une autre voie : *elle est fausse.*

Prenons, comme troisième exemple, le premier degré d'oxydation du carbone : l'oxyde de carbone.

La densité généralement assignée à ce gaz (d'après le calcul?) est 1,2542. On a

$$a = 100 + 75 = 175, \quad N = 2$$

et, par suite,

$$1,2542 = 0,014333 \frac{175}{2}(1 + R),$$

d'où

$$1 + R = 1,00005, \quad R = 0,00005.$$

Cette valeur est probablement beaucoup trop faible ; mais elle relève sans le moindre doute de ce que nous ne connaissons pas exactement et expérimentalement la valeur de Δ_e. Prise telle quelle, elle est cependant beaucoup moins fautive que celle que nous avons eue pour l'acide carbonique, et cependant il s'agit ici de deux corps qui ne diffèrent entre eux que par la proportion de leurs éléments.

Prenons enfin, comme dernier exemple, l'hydrogène protocarboné. D'après les expériences de M. Regnault sur la compressibilité de ce gaz, il s'écarte peu de la loi de Mariotte aux températures ordinaires (entre zéro et 20 degrés), et la discussion à laquelle nous l'avons soumis, au sujet de la détermination de K, nous apprend aussi que la valeur de R doit y être très-faible aux pressions et aux températures moyennes.

Voyons cependant où nous conduit l'emploi de l'équation

$$\Delta_e = 3{,}91076 \frac{a}{T} \frac{1+R}{N}$$

ou, à zéro,

$$\Delta_e = 0{,}014333 \frac{a}{N} (1+R).$$

La densité généralement admise est

$$\Delta_e = 0^{kg}{,}7228.$$

On a aussi

$$a = 2.75 + 8.6{,}25 = 200 \quad \text{et} \quad N = 10.$$

Il vient donc

$$0{,}7228 = 0{,}014333 \frac{200}{10} (1+R),$$

d'où

$$1 + R = 2{,}5214 \quad \text{et} \quad R = 1{,}5214\,!$$

Un pareil résultat, s'il ne pouvait s'expliquer d'une manière tout à fait naturelle et logique, serait tout simplement la réfutation de la loi

$$(\Delta_e) \qquad \Delta_e = (1+R) \frac{a}{N} \frac{T_0}{T} \times \text{const.},$$

et il y aurait lieu d'expliquer, au contraire, pourquoi, pour l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, l'oxyde de carbone, le chlore, cette relation semble exacte.

Je dis : *s'il ne pouvait s'expliquer....* L'interprétation des anomalies apparentes est des plus claires. Nous voyons que les gaz pour lesquels la relation (Δ_e) est en défaut sont ceux, *et ceux-là seuls,* dans lesquels les gaz ou les vapeurs composantes ont éprouvé une *contraction ;* nous voyons que l'écart est d'autant plus grand que la contraction l'est plus elle-même. Renversons donc le problème, et faisons de N notre inconnue, au lieu de chercher R.

Nous avons vu que, dans la vapeur d'eau à 1 atmosphère et à 100 degrés, on a (*approximativement*)

$$R = 0^{atm},105.$$

Il vient donc

$$0,60606 = 3,91076 \frac{1,105}{372,85} \frac{112,5}{N},$$

d'où

$$N = 2,15,$$

ce qui revient presque à la contraction de 3 à 2 admise en Chimie. Quant à l'acide carbonique à zéro, posons d'abord R = 0. Il vient

$$1,977414 = 0,014333 \frac{275}{N} (1 + 0),$$

d'où

$$N = 1,9933.$$

C'est encore presque la contraction des volumes généralement admise.

Posons N = 2. Il en résulte

$$1,977414 = 0,014333 \frac{275}{2} (1 + R),$$

d'où

$$R = 0,0034,$$

valeur trop faible, mais cependant déjà *tolérable.*

Passons enfin à l'hydrogène protocarboné. Nous pouvons poser provisoirement $R = 0$. La densité généralement admise est 0,7228 ; on a, de plus,

$$a = 200;$$

il vient donc

$$0{,}7228 = 0{,}014333 \frac{200}{N},$$

d'où

$$N = 3{,}966,$$

soit, en nombres ronds,

$$N = 4, \text{ au lieu de } 10:$$

c'est encore, comme on voit, la contraction admise pour ce gaz. Il en résulte

$$0{,}7228 = 0{,}014333 \frac{200}{4}(1 + R),$$

d'où

$$1 + R = 1{,}0086, \quad R = 0^{\text{atm}},0086,$$

valeur faible, à la vérité, mais très-admissible pour un gaz qui s'écarte aussi peu de la loi de Mariotte.

Les conclusions les plus nettes découlent d'elles-mêmes de ce qui précède.

1° L'équation

$$(\Delta_e) \qquad \Delta_e = \left(\frac{P + R}{P}\right) \frac{a}{N} \frac{T_0}{T} \times \text{const.}$$

traduit fidèlement les faits, non-seulement quant aux gaz ou aux vapeurs simples, mais même quant aux gaz composés, pourvu qu'il n'y ait pas eu de contraction des volumes dans l'acte de la combinaison. Le terme N, dans ce cas, peut être remplacé par le nombre relatif d'atomes admis en Chimie.

2° L'équation (Δ_e), au contraire, paraît entièrement faussée

dans les cas où il y a contraction; mais alors il suffit pour la rectifier de remplacer N par le nombre effectif de volumes que représentent les corps combinés.

Nous verrons, dans le Chapitre suivant, quelles remarquables conséquences découlent de ce dernier fait, quant à l'étude des forces moléculaires. Mais voyons d'abord celles qui ressortent de tout ce paragraphe, quant à l'universalité de la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ appliquée aux gaz et aux vapeurs.

Désignons par N_a le nombre relatif d'atomes que représente une combinaison quelconque, et par N_v les volumes qu'elle représente sous la forme gazeuse. Nous venons de trouver

$$\Delta_e = \frac{1}{V_e} = 0{,}014333 \frac{P_0 + R_0}{P'_0} \frac{T'_0}{T_0} \frac{a}{N_v},$$

P'_0 et T'_0 étant la pression et la température auxquelles répond la constante 0,014333, tirée des valeurs de $\left(\frac{\Delta N}{a}\right)$ que donnent l'hydrogène, l'azote, l'oxygène. On a ici d'abord

$$T'_0 = 272{,}85;$$

on a aussi

$$P'_0 = 1^{\text{atm}}$$

ou, pour conserver notre unité ordinaire, le nombre de kilogrammes par mètre carré

$$P'_0 = 10333.$$

Il vient donc

$$\Delta_e = \frac{1}{V_e} = \frac{0{,}014333 . 272{,}85}{10333} \left(\frac{P_0 + R_0}{T_0}\right) \frac{a}{N_v},$$

d'où

$$\frac{(P_0 + R_0)}{T_0} V_e = 2642{,}2 \frac{N_v}{a}.$$

Notre loi générale

$$P = \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)T}{T_0(V - \Psi)} - R_0 \left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right)^{1 + \frac{(P_0 + R_0)(V_0 - \Psi)}{EKT_0}},$$

en supposant que V_0 soit assez grand pour qu'on puisse négliger Ψ et en prenant d'ailleurs $V_0 = V_e$, notre loi, dis-je, devient, par cette considération,

$$P = 2642{,}2 \frac{N_v}{a} \frac{T}{v} - R_0 \left(\frac{V_e}{v}\right)^{1 + \frac{2642{,}2 . N_v}{aEK}}.$$

Mais nous avons trouvé depuis longtemps

$$K = 15 \left(\frac{N_a}{a}\right),$$

et de $\frac{(P_0 + R_0)V_0}{T_0} = 2642{,}2 \frac{N_v}{a}$ on tire

$$R_0 = \left(\frac{2642{,}2 . N_v T_0}{aV_e} - P_0\right).$$

On a donc enfin, sous la forme la plus générale possible,

$$(P_u) \quad P = 2642{,}2 \left(\frac{N_v}{a}\right) \frac{T}{v} - \left(\frac{2642{,}2 . N_v T_0}{aV_e} - P_0\right) \left(\frac{V_0}{v}\right)^{1 + 0{,}41446 \frac{N_v}{N_a}},$$

expression remarquable sous plus d'un rapport, qui nous donne désormais (*approximativement*) la relation non plus simplement théorique, mais numérique, existant entre la pression, la température absolue et le volume interatomique d'un gaz ou d'une vapeur, simples ou composés, dont on connaît l'équivalent chimique a, le nombre d'atomes N_a, la contraction N_v, et enfin une seule valeur expérimentale V_e à la pression P_0 et à la température T_0.

On voit que l'exposant du rapport $\left(\frac{V_0}{v}\right)$ est le même pour

tous les gaz simples ou composés qui n'ont point éprouvé de contraction ; il a pour valeur 1,41446, quand $N_v = N_a$.

J'ai dit : *nous donne approximativement*. C'est ici plus que jamais le cas d'appuyer sur ce mot restrictif. A part même les raisons dont j'ai déjà parlé, et sur lesquelles je reviendrai longuement dans le Chapitre suivant, qui font que la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ ne peut numériquement nous conduire qu'à une approximation, trop de données, encore bien douteuses dans la Science, devraient revêtir une forme rigoureuse dans notre nouvelle équation (P_u) pour qu'elle pût avoir aujourd'hui déjà un caractère un tant soit peu exact au point de vue numérique, et il serait tout à fait prématuré d'en essayer des applications quant aux corps mêmes les mieux étudiés.

CHAPITRE VII.

REVUE RÉTROSPECTIVE ET SYNTHÉTIQUE. — DIGRESSION CRITIQUE FINALE ET CONCLUSION.

Les sujets, les plus variés d'ailleurs, que nous avons à examiner dans ce dernier Chapitre, se lient si naturellement et si intimement que je n'ai nul besoin de les spécifier ici à l'avance; un grand nombre des conséquences et aussi des réflexions critiques que je vais formuler ont peut-être été posées déjà par le lecteur, ou se trouvent du moins en germe dans son esprit. Il me suffira de les signaler pour en saisir le sens et la portée.

§ I.

Causes des perturbations des lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ *et* $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$. *Origine et nature généralement complexe du terme* R. *Distinction naturelle et nécessaire entre l'attraction moléculaire et l'affinité chimique.*

Dès les premières applications que nous en avons faites, je me suis efforcé de rappeler sans cesse au lecteur le caractère des deux lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$; je me suis efforcé de montrer que, quoique constituant des lois naturelles proprement dites et essentiellement rationnelles, elles ne peuvent pourtant, dans

l'état actuel de nos connaissances en Physique, conduire qu'à des approximations dont le degré dépend des cas particuliers où se fait l'application numérique. Tandis que la loi ordinaire de Mariotte et Gay-Lussac constitue une approximation première quant aux gaz très-dilués et cesse absolument d'être applicable aux vapeurs saturées, la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ peut être considérée déjà comme une approximation seconde, même quant aux vapeurs. Tandis que la loi de Mariotte et Gay-Lussac s'arrête complétement aux vapeurs saturées, tandis que des lois empiriques spéciales à chaque cas ont seules servi jusqu'ici à traduire, d'une façon plus ou moins satisfaisante, les phénomènes de compression et d'expansion des liquides et des solides, la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ se poursuit à travers tous les états des corps, depuis l'état de vapeur surchauffée jusqu'à celui des solides ; mais ici naturellement le degré d'approximation est réduit, et la loi ne peut être considérée que comme une approximation du premier ordre.

Dans l'un des derniers paragraphes de ce Chapitre, je discuterai comme il convient la formation même des lois $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ et $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ et les conditions à remplir pour les corriger, de manière à les élever au rang d'approximation du troisième ordre. Ici et avant tout nous devons rechercher les causes les plus saillantes des perturbations de l'ensemble des lois qu'en Physique nous pouvons considérer désormais comme naturelles et réellement rationnelles.

Parmi ces causes, l'une des plus manifestes, c'est la non-homogénéité parfaite de R.

Ce terme nouveau, que nous avons appelé la *pression interne* des corps, et dont nous avons pu déterminer la valeur précise dans un grand nombre de cas, ce terme dans son

existence même relève de l'attraction réciproque des atomes matériels, à quelque cause qu'on veuille d'ailleurs rapporter cette attraction, et quelque hypothèse qu'il nous plaise de faire sur l'atome lui-même.

Si les parties matérielles des corps, finies ou infiniment petites peu importe, que nous appelons *atomes,* étaient équidistantes et si, à égalité de distance, l'attraction était la même en tous sens, autour des centres de gravité de ces parties, il est évident par soi-même que R serait une somme rigoureusement homogène. Qu'on le remarque bien, l'équidistance que je pose comme condition n'impliquerait pas nécessairement le repos dans les parties constituantes; elle impliquerait seulement que les mouvements périodiques ou autres des atomes sont tels, que les distances moyennes restent partout les mêmes. Dans la condition que je spécifie, l'intensité de l'attraction serait une fonction, partout identique à elle-même, de la distance moyenne des atomes, pris deux à deux.

On aurait dans ce cas, nécessairement et exclusivement,

$$R = R_0 \varphi d,$$

d désignant la distance; et, d'après ce que nous savons de la forme même des attractions rapportées à un centre, on aurait, d'une manière plus précise encore,

$$R = R_0 \left(\frac{D}{d}\right)^{\alpha}$$

ou, comme v est ici directement lié à d,

$$R = R_0 \left(\frac{\Upsilon_0}{v}\right)^{\beta};$$

et c'est dans cette condition formelle seulement que la loi

$$P + R = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0} \cdot \frac{\Upsilon_0}{v},$$

devenue

$$P = (P_0 + R_0)\frac{T}{T_0} \cdot \frac{r_0}{v} - R_0 \left(\frac{r_0}{v}\right)^{\beta}$$

serait rigoureusement juste dans toutes ses applications numériques.

Il est clair tout d'abord que, dans les solides cristallisés, la condition énoncée ne saurait être considérée à aucun titre comme remplie. Pour qu'un corps, dans ses plus minimes parties, puisse affecter une forme régulière commune à tout l'ensemble, il faut nécessairement qu'au moment même de la cristallisation les attractions qui déterminent celle-ci soient exercées autrement en un sens qu'en un autre. Le groupement des particules, sous une forme régulière et toujours identique en direction, suppose un *état polaire* dans la distribution des forces, indépendamment d'ailleurs de toute hypothèse explicative sur la nature de cet état et sur la nature des forces.

Si, quittant les corps cristallisés pour lesquels ce qui précède est évident, nous portons notre attention sur les corps solides amorphes, mais homogènes, et surtout sur les liquides et les gaz, nous ne voyons plus de prime abord pourquoi R n'y serait pas toujours une somme homogène. Et cependant, quant à ces corps mêmes, notre loi ne représente aussi qu'une approximation dont le degré est variable.

La raison de la non-homogénéité mathématique de R est ici encore facile à apercevoir.

A une époque relativement très-rapprochée de la nôtre, on faisait de la cohésion et de l'affinité chimique deux forces radicalement distinctes, n'ayant aucun point de communauté ni de ressemblance. Aujourd'hui une tendance précisément contraire a pris généralement le dessus. On s'efforce de confondre en une seule et même cause, d'identifier, ce qui donne

lieu aux phénomènes chimiques, à l'union en proportions définies de parties matérielles différentes, et ce qui donne lieu à la résistance de corps solides, à la tendance de parties matérielles identiques à se rapprocher, à prendre certaines positions stables et déterminées.

La vérité, il va nous être facile de le reconnaître, se trouve entre ces deux extrêmes. Examinons attentivement les points de ressemblance et de dissemblance non des causes des phénomènes, dont nous n'avons pas même à nous occuper, mais des phénomènes eux-mêmes.

Les points de ressemblance sont nombreux. Nous avons vu que, au point de vue de tout l'ensemble des phénomènes thermiques, les corps chimiquement combinés se comportent non pas rigoureusement, mais à peu près comme si les éléments étaient simplement mêlés en proportions données et retenus entre eux par une même force de cohésion plus ou moins intense. Bien plus, nous avons vu que, quand deux éléments se combinent chimiquement, la valeur numérique que représente l'intensité de la force chimique s'ajoute presque toujours telle quelle à la valeur que représente l'intensité de l'attraction moléculaire générale, de telle sorte que nous pouvons calculer la valeur de R en partant du poids atomique, du nombre des atômes et d'une seule valeur expérimentale de la densité à une température et à une pression données.

Toutefois, ici déjà, nous avons rencontré une espèce d'exception caractéristique et si fréquente qu'elle forme une loi : j'y reviendrai plus loin. Une découverte récente de mon éminent ami M. H. Sainte-Claire Deville est venue ajouter un point de ressemblance de plus à ceux que nous venons d'énumérer. On sait maintenant que la pression externe intervient dans le maintien de l'équilibre chimique à une température donnée, absolument comme elle intervient dans le maintien

d'un corps à l'état de liquide saturé; on sait qu'à chaque pression répond une température spéciale nécessaire pour opérer la décomposition chimique de tel ou tel corps, absolument comme à chaque pression différente que supporte un liquide saturé répond une température différente aussi, nécessaire pour opérer l'évaporation. La pression externe s'ajoute donc à l'affinité chimique, pour faire équilibre à la répulsion calorifique, absolument comme elle s'ajoute à la force qui s'oppose à la séparation des atomes semblables, à la cohésion.

C'est de l'ensemble des ressemblances précédentes qu'on a conclu à l'identité absolue de la force chimique et de la cohésion. Il va m'être aisé de montrer qu'on a en ce sens confondu une simple analogie générale avec une similitude absolue. S'il existe de nombreux points de ressemblance, nous allons en effet en trouver de tout aussi nombreux et caractéristiques de dissemblance.

En tout premier lieu et en mettant de côté le caractère essentiellement électif, en qualité et en quantité, de l'affinité chimique, caractère qui à lui seul justifie une distinction entre cette force et les autres, nous devons remarquer que la combinaison chimique, une fois opérée, est absolument indépendante de l'état solide, liquide ou gazeux des corps. Le groupement des atomes différents d'une combinaison reste le même, tout au moins au point de vue numérique, que la combinaison reste solide, devienne liquide ou passe à l'état gazeux. Les combinaisons les plus instables peuvent exister à l'état de vapeur ou de gaz, tout aussi bien qu'à l'état liquide ou solide; pourvu que, comme l'exige implicitement la loi découverte par M. Deville, pourvu, dis-je, que la pression externe soit convenable, relativement à la température. Le chlorure d'azote peut exister à l'état de vapeur, tout aussi bien que la vapeur d'eau, etc.; il n'y a de différence en ce sens que quant

à la température à laquelle a lieu la dissociation sous une pression donnée. En un mot, en vertu de l'affinité chimique, il se constitue dans un même corps, parfaitement homogène pour nous, des groupes définis d'atomes différents, des systèmes particuliers rendus dépendants entre eux-mêmes, d'une façon tout autre que ne le sont les atomes qui composent chaque système.

Tandis qu'au point de vue des phénomènes thermiques les atomes combinés se comportent presque absolument comme si les corps qu'ils constituent n'étaient que mêlés, au point de vue de l'attraction moléculaire générale qui donne lieu à la cohésion, la combinaison chimique modifie, dans certains cas, profondément les résultats. Ces cas, que j'avais provisoirement appelés *exceptionnels*, sont tellement fréquents qu'ils forment loi. Nous avons vu que, toutes les fois qu'il y a contraction pendant une combinaison gazeuse, la pression interne de la combinaison relève non plus du nombre des atomes présents, mais des volumes que représente la combinaison ; un nombre plus ou moins grand d'atomes semblent donc, en ce cas, disparaître comme centre d'attraction. Par le fait de la combinaison avec contraction, la position relative que prennent les atomes est, par suite, absolument distincte de la position relative relevant de la seule attraction moléculaire.

Mais une distinction capitale sépare les phénomènes dus à l'affinité chimique de ceux qui relèvent de la simple cohésion.

La manifestation de la polarité électrique et de toutes ses conséquences n'est qu'un fait en quelque sorte secondaire et accidentel dans les phénomènes dus à la cohésion. Elle est un fait essentiel, au contraire, dans n'importe quelle association ou dissociation chimique.

Les recherches de Pouillet sur les sources de l'électricité

atmosphérique, celles de Peltier et d'autres physiciens nous ont appris que, pendant l'évaporation de l'eau, il se manifeste toujours des phénomènes électriques. Toutefois ces phénomènes, quant à leur grandeur, dépendent de circonstances très-différentes du passage de l'eau d'un état à un autre. Presque nuls quand l'eau soumise à l'évaporation est pure, ils acquièrent plus d'intensité quand le liquide est chargé de matières salines. Presque nuls quand la vapeur saturée, mais sèche, frappe avec une très-faible vitesse le récepteur électrique, ils acquièrent une énergie considérable quand la vapeur chargée d'eau en poussière frappe avec violence le corps conducteur qui sert de récepteur (machine Armstrong).

Dès mes premiers travaux sur la machine à vapeur, mon attention s'était portée sur certaines manifestations électriques qui accompagnent fort souvent la production de la vapeur dans les générateurs. En mettant les fils d'un galvanomètre sensible en rapport, d'une part avec un point quelconque de la chaudière, et, d'autre part, avec l'eau du condenseur, l'aiguille de l'instrument est toujours plus ou moins déviée. Il est facile aussi, dans certains cas, de constater l'existence d'électricité libre et statique sur les diverses parties du dessus du générateur. Comme il arrive ordinairement, je me suis d'abord exagéré l'importance de ces observations; j'avais cru entrevoir, dans les phénomènes électriques que je constatais, la clef de bon nombre d'énigmes que me présentait alors l'étude de ces moteurs. Un examen plus attentif, et j'ajoute, *plus calme,* ne tarda pas à me convaincre que les manifestations électriques, très-variables d'ailleurs en grandeur, dont j'étais témoin, n'étaient ni dans leur forme, ni dans leur intensité, en rapport quelconque de cause à effet avec la grandeur des phénomènes thermiques et dynamiques dont l'explication me faisait défaut à cette époque.

En un mot, c'est à des circonstances accessoires encore assez mal déterminées, et non au passage d'un état à un autre, au passage du volume $w - \Psi$ au volume $V - \Psi$ et à la rupture de l'équilibre moléculaire, qu'il est permis d'attribuer les faibles manifestations électriques qui accompagnent parfois l'évaporation de l'eau, et sans doute d'ailleurs de bien d'autres liquides.

Il n'en est aucunement ainsi de l'électricité qui se manifeste pendant une combinaison, et en sens inverse, pendant une décomposition chimique. Quantitativement et qualitativement, la relation de cause à effet et d'effet à cause ne peut échapper à personne dans ce genre de phénomènes.

Je dis *quantitativement*. La quantité d'électricité développée pendant une combinaison chimique ou nécessaire pour dissocier les éléments de cette combinaison est, comme on sait, en relation directe avec le poids atomique ou avec le nombre des atomes; et cette quantité est généralement colossale par rapport à celle qui, dans les conditions les plus favorables, peut être déterminée à l'aide du phénomène de l'évaporation. La quantité d'électricité développée, par exemple, en une heure de temps, par la plus puissante de nos machines électriques, par la machine Armstrong, cette quantité, dis-je, est, pour ainsi dire, un infiniment petit par rapport à celle que produit la formation ou que coûte la décomposition de 1 gramme d'eau [1].

Je dis aussi *qualitativement*. On a pu ranger les éléments chimiques en une série où le degré d'affinité est exprimé correctement par la tendance qu'a l'un à devenir positif ou négatif par rapport à l'autre.

---

[1] *Voyez*, à cet égard, les beaux et curieux travaux de Faraday et de M. Becquerel.

Je reviendrai plus en détail sur cette belle question dans le paragraphe suivant. Ce qui est pour le moment déjà certain, c'est que, tandis que, pour n'importe quel corps, la rupture de l'état $(w_s - \Psi)$, $(P_s + R_0)$ et le passage à l'état $(V_s - \Psi)$, $(P_s + R_1)$ n'impliquent pas nécessairement une manifestation électrique, l'association ou la dissociation des atomes en implique nécessairement une parfaitement déterminée et constante en chaque cas.

De tout ce qui précède, nous devons conclure que, quelque idée que nous puissions nous faire de l'essence même des forces, il nous est, dans la réalité des choses, impossible de confondre la force que surmonte, par exemple, le calorique pendant la fusion ou l'évaporation d'un corps sous une pression externe donnée et constante P avec celle qu'il surmonte pendant la dissociation d'un groupe d'atomes chimiquement réunis et soumis à la même pression externe P_0. Si nous désignons par I_c l'intensité de la force de cohésion ou de l'attraction moléculaire, et par I_a celle de la force d'affinité, nous ne sommes nullement en droit *a priori* de poser, comme nous l'avons pourtant fait implicitement,

$$I_c + I_a = R.$$

Si quelque chose doit maintenant nous étonner, c'est l'approximation des résultats auxquels nous a conduit le terme R ainsi obtenu et introduit comme homogène dans l'équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ou $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$.

De cette approximation, comme de celle des autres lois que nous avons à examiner, découlent deux faits importants, qui n'auront pas échappé au lecteur :

1° Il en résulte que pendant la dilatation d'un corps composé, pendant la dilatation de la vapeur d'eau, comme

exemple entre mille, non-seulement les centres de gravité des groupes (OH) s'écartent entre eux, mais que les centres de gravité des trois atomes O, H, H, composants de chaque groupe ou molécule, s'écartent aussi. Si ces deux genres d'accroissement ou de diminution de distance étaient réciproquement proportionnels, la loi $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ serait tout à fait rigoureuse; et les faibles déviations de la loi relèvent par contre-coup de ce que l'accroissement de l'espace occupé par les atomes d'une même molécule ne procède pas rigoureusement comme celui de l'espace total qu'occupe l'ensemble des groupes (ou molécules).

2° Il en résulte aussi que l'acte de la combinaison ou de la dissociation chimique ne constitue pas plus un saut brusque proprement dit que celui du changement d'état, de l'évaporation par exemple. La discussion sur laquelle nous nous sommes arrêtés longuement quant à ce dernier phénomène s'applique point par point à celui de l'action chimique.

§ II.

Digression. Chaleur développée ou disparue pendant les actions chimiques. Suite du paragraphe précédent en ce qui concerne la distinction entre l'affinité élective et l'attraction moléculaire.

L'espèce d'antagonisme entre les interprétations relativement anciennes et les modernes, que je signalais dans le paragraphe précédent, existe, et à un plus haut degré encore, quant au problème qui forme le titre de ce paragraphe II.

« On voit par ce qui précède qu'antérieurement on considérait l'affinité chimique comme ayant une origine élec-

trique, et la chaleur comme un effet résultant de la recomposition des deux électricités ; aujourd'hui, c'est l'inverse : on néglige l'électricité comme on le faisait de la chaleur il y a soixante ans, pour faire dépendre l'affinité de celle-ci. La question n'est certes pas résolue..... (1). »

Cet état d'opposition extrême, que M. Becquerel signale très-bien dans ces lignes de son grand Ouvrage, repose, nous l'allons reconnaître facilement, non sur une difficulté intrinsèque du problème à résoudre, mais sur une série de malentendus dans les termes, sur de fausses définitions et surtout sur la tendance qu'ont beaucoup de personnes à substituer constamment à l'énoncé pur et simple des faits des hypothèses gratuites créées à l'appui de tout un système philosophique ou métaphysique. Ayant une fois pour toutes aboli la notion pure de force, c'est-à-dire la notion de l'existence d'un principe capable de mettre en relation d'attraction ou de répulsion deux points matériels et de tirer ainsi ces points du repos ou de les y faire rentrer, s'ils sont libres, on est bien réduit à faire de l'affinité chimique tout comme de l'attraction moléculaire et de la gravitation, de l'électricité tout comme de la chaleur, des genres de mouvements quelconques et distincts de l'atome matériel. C'est, disons-le en passant, une façon assez plaisante de ramener les forces de la nature à l'unité, que de les nier toutes d'un trait dans leur essence même !

La combinaison chimique, dit-on aujourd'hui, n'est autre chose qu'un travail, et la chaleur, l'électricité qui l'accompagnent ne sont que des modes particuliers suivant lesquels ce travail s'opère. Remarquons tout d'abord que, dans l'hy-

---

(1) Becquerel, *Des forces physico-chimiques et de leur intervention dans la production des phénomènes naturels.*

pothèse mise en œuvre ici, le mot *travail* ne peut plus trouver de place, et est vide de sens : il suffit de se rappeler la définition même du travail pour le sentir. Mais n'importe, considérons les choses de plus près.

Que pendant l'acte de la combinaison ou de la dissociation chimique il s'exécute un travail soit positif, soit négatif, cela est bien clair; mais suit-il de là que l'acte chimique et sa cause soient un travail? Autant vaudrait confondre la chute d'un corps grave et les résultats de cette chute avec la gravitation même.

Que la chaleur dégagée ou absorbée pendant un acte chimique soit en relation directe quantitativement avec le travail positif ou négatif, c'est encore ce qui est très-clair ; mais s'ensuit-il que la combinaison chimique, l'affinité chimique, l'électricité et la chaleur qui se manifestent soient tout un? Il me semble que ce sont là plus que des abus de mots.

Il y a cependant une expérience qui jette le jour le plus vif sur la question et qui eût dû depuis longtemps dissiper tous les doutes, clore toutes les discussions.

Lorsqu'on plonge dans de l'eau aiguisée d'acide sulfurique une lame de zinc fortement amalgamée, le métal n'est pas, ou du moins presque pas, attaqué : c'est à peine si, avec une plaque de $0^{mq},02$ de surface, il se dissout $0^{gr},1$ de zinc en une heure. Si l'on s'arrêtait à un examen superficiel, on pourrait croire que le mercure recouvre simplement le zinc comme un vernis et le protége ainsi contre l'action de l'acide; mais il est facile de s'assurer que cette explication est incorrecte et d'y substituer la véritable. Au moment même de l'immersion, le zinc se charge d'électricité négative, l'eau d'électricité positive, à cet état de tension qu'on appelle *statique,* et dont jusqu'ici aucune doctrine de vibration n'a donné même l'ombre d'une explication plausible. Vient-on, dans ces con-

ditions, à établir une communication neutre entre le pôle positif et le pôle négatif de cet élément de pile, place-t-on vis-à-vis de la lame de zinc une plaque de cuivre, d'argent, de platine, de charbon et établit-on un contact entre les deux plaques, à l'instant l'action chimique commence; elle se continue avec intensité, tant que dure le contact des plaques, pour cesser dès qu'il est rompu.

Qu'on veuille maintenant regarder l'électricité comme une cause ou comme un effet de la combinaison chimique, ce n'est là qu'une question de mots. Ce qui est évident, c'est que l'électricité accumulée sous forme *statique* aux deux pôles constitue un *obstacle insurmontable* à l'action chimique. Cet acte ne continue qu'à la condition que l'équilibre électrique, à chaque instant rompu en un point, puisse se rétablir à chaque instant en un autre point, sous la forme que nous appelons *courant électrique, électricité dynamique*. Entre les deux phénomènes parallèles, il y a en toute hypothèse concomitance qualitative et quantitative, et ce qui n'est qu'un accident dans la rupture de la position des atomes ou des molécules relevant de l'attraction moléculaire est un fait spécifique dans la rupture de la position des atomes relevant de l'affinité chimique. Il y a ici, quoi qu'on puisse dire et imaginer, une distinction spécifique de nature entre les deux forces en jeu; tandis que la manifestation électrique est inséparable des effets de l'affinité chimique, elle n'est en quelque sorte qu'un accident dans les effets de la cohésion; mais poursuivons notre examen.

En même temps que le zinc se dissout dans l'acide, que l'hydrogène se dégage sur la plaque opposée et qu'un courant électrique existe entre les deux pôles, il se développe aussi de la chaleur. Cette chaleur est-elle due à la recomposition de l'électricité naturelle, comme on le disait autre-

fois, ou est-elle due au travail de la combinaison, comme on le dit aujourd'hui?

Si l'on a soin de dégager cette question de sa partie purement *logomachique*, il reste un très-beau problème de Physique qui peut être résolu déjà par nous sous l'une de ses faces, et qui, par l'autre face, nous montre quelles immenses lacunes il nous reste encore à combler expérimentalement avant que nous puissions édifier une théorie à l'abri de toute objection, rendant compte de l'ensemble des phénomènes moléculaires.

Occupons-nous du côté déjà résoluble du problème.

De quelque manière que nous concevions le mouvement électrique, et ce qu'on appelait la recomposition des deux électricités, il n'est pas un instant douteux qu'une partie, mais j'ajoute, et ceci demande à être démontré, une partie seulement de la chaleur positive ou négative due aux réactions chimiques a pour origine le phénomène électrique.

1° Je dis *une partie*. Selon l'emploi que nous faisons du courant électrique développé par la jonction de nos deux lames métalliques ci-dessus, nous disposons en effet en quelque sorte du *lieu* où se développe une partie de la chaleur due à la combinaison. Si nous mettons nos lames en contact dans le liquide même où elles sont immergées, toute la chaleur due à l'acte chimique se manifeste sur place; cela est évident par soi-même. Si nous mettons nos lames en relation par un circuit métallique très-bon conducteur (or, argent, cuivre, etc.) et d'une grande section, il en reste encore de même à fort peu près. Si, au contraire, nous établissons cette relation par un circuit de faible section et très-long, si nous opposons une *résistance* au rétablissement de l'équilibre électrique, c'est le circuit qui s'échauffe et toute la chaleur qui s'y développe fait défaut dans le lieu même où se fait

l'acte chimique (Joule, Favre et Silbermann). Nous pouvons donc conclure que la chaleur, qui, dans le premier cas, se manifeste dans le lieu même de la réaction chimique, est due, comme celle du troisième cas, au rétablissement de l'équilibre électrique, à ce qu'on appelait la recomposition des deux électricités libres.

2° Je dis une partie *seulement*. La discussion de cet adverbe restrictif va nous ramener de la forme digressive du début de ce paragraphe au fond même de notre sujet général.

Lorsqu'un même courant électrique traverse à la fois plusieurs dissolutions métalliques décomposables par lui, les poids des métaux déposés sur les électrodes négatives sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces métaux ou leurs multiples. Si, par exemple, une série de vases contenant des dissolutions de chlorures plombique, antimonique, cadmique, cuivreux, cuivrique, sont réunis un à un par des lames de platine et sont traversés par un courant suffisamment intense, les poids des métaux déposés seront entre eux comme les nombres 103,5, 122, 56, 231,8, 31,8. La découverte de cette grande loi est un des plus beaux titres scientifiques de Faraday. Cette loi nous apprend qu'une même *quantité de mouvement électrique* (1) est à la fois nécessaire et suffisante pour séparer un même nombre d'atomes chimiquement combinés, quelles que soient leur espèce et leurs propriétés. Réciproquement l'acte de la combinaison de deux atomes quelconques (oxygène, chlore, iode, etc., avec plomb, cuivre, fer, etc.) donne lieu à une même quantité de mouvement électrique. La loi de Faraday joue, comme on voit, dans l'ordre électrique le même rôle

(1) Je ferai bientôt ressortir la convenance de cette expression.

que la loi de Dulong et Petit dans l'ordre calorifique. Je discuterai dans le paragraphe suivant, et sous forme digressive, quelques difficultés, quelques énigmes mêmes que nous rencontrons dans la généralisation de cette belle loi. Les conclusions auxquelles elle nous conduit ici sont nettes et frappantes.

Il est visible que, si la chaleur due à l'acte de la combinaison chimique relevait en totalité et exclusivement du mouvement électrique, la combinaison d'un atome d'oxygène, par exemple, avec n'importe quel élément, hydrogène, fer, zinc, etc., produirait nécessairement une même quantité de chaleur, ou, ce qui est absolument la même chose en d'autres termes, le produit du poids atomique des corps simples et des quantités de chaleur que produit la combustion (oxydation) de 1 gramme de ces corps serait une constante.

Or les magnifiques travaux de Dulong, et puis, plus tard, de Favre et Silbermann, nous apprennent que cette conséquence de la loi de Faraday n'est pas même réalisée d'une façon qu'on puisse appeler *approximative*. Ainsi, en prenant toujours l'oxygène comme exemple, 1 gramme de ce gaz donne :

		cal
Avec l'hydrogène	.....	43,25
le charbon	.....	27,35
le soufre	.....	26,00
le fer	.....	43,27
le zinc	.....	52,75
le cuivre	.....	25,94
l'antimoine	.....	38,18
l'étain	.....	45,31
le cobalt	.....	39,83
le nickel	.....	37,06

Les travaux de Favre et Silbermann ont mis en relief les

mêmes variations, quant aux combinaisons du chlore, du brome, de l'iode, etc.

L'assertion formulée ci-dessus est donc parfaitement légitimée, à savoir : qu'une partie, mais seulement une partie, de la chaleur due aux actions chimiques est due au mouvement électrique qui lui, au contraire, est relié, sous la forme la plus définie en quantité et en qualité, à ces actions.

Rien n'est plus facile à expliquer que le fait précédent, lorsqu'on admet l'existence d'une différence réelle entre l'affinité chimique et l'attraction moléculaire ou cause de la cohésion, ou, pour parler peut-être plus correctement, rien ne démontre mieux cette différence que l'analyse du fait signalé.

Si l'on n'admet pas l'action simultanée de deux forces distinctes pendant l'acte de l'association ou de la dissociation chimique, il est, en effet, très-difficile, pour ne pas dire impossible, de concevoir pourquoi le mouvement électrique est en grandeur proportionnel au nombre seul des atomes, tandis que la grandeur du phénomène thermique paraît dépendre des propriétés spéciales des corps qui s'unissent ou se séparent.

Admet-on, au contraire, que, dans une combinaison quelconque, la position relative des atomes est déterminée par deux forces, par l'affinité chimique, qui est toujours et nécessairement en concomitance avec la manifestation électrique, et par l'attraction moléculaire, qui est indépendante de cette manifestation, tout s'explique aisément. Le travail proprement dit qui s'exécute pendant l'acte chimique est formé, dans ce cas, de deux parties distinctes : l'une relève du changement de position atomique opéré par l'*attraction chimique;* l'autre dérive de la part qu'a dans ce changement l'attraction moléculaire. La chaleur due au premier travail est en concomitance et en équivalence rigoureuse avec le mouvement électrique qui accompagne l'acte chimique. La cha-

leur qui relève du second travail n'a, au contraire, rien de commun avec ce mouvement; elle est, quant à son origine, comparable ou même identique à celle qui se développe par la compression d'un gaz, etc., par la condensation d'une vapeur, par la solidification d'un liquide.

En se plaçant à ce point de vue, on comprend très-bien pourquoi un même corps, selon son état d'agrégation ou de condensation, développe plus ou moins de chaleur en brûlant dans l'oxygène, dans le chlore, etc.; pourquoi le charbon donne plus de chaleur que le diamant; pourquoi le gaz oléfiant (C^4H^4) donne plus de chaleur que la métamylène ($C^{40}H^{40}$), quoique la composition en poids soit parfaitement la même et que les deux corps, en réalité, ne diffèrent que par leur degré de condensation (Favre et Silbermann).

L'intervention de deux forces spécifiquement distinctes conduit à la solution de deux autres problèmes, qu'il est important de rappeler dans cette digression.

1° Bien que l'on n'ait pas trouvé jusqu'ici de mesure précise pour l'énergie avec laquelle deux ou plusieurs éléments chimiques sont combinés, il est cependant certain qu'il existe des différences colossales dans cette énergie, d'une combinaison à une autre, entre la grandeur de la force, disons des *forces* qui tiennent unis les atomes de l'oxyde aurique, argentique, et celle des forces qui tiennent combinés les atomes de l'oxyde hydrique, potassique, sodique; il existe des différences telles que, tandis que les premières combinaisons sont rompues avec la plus extrême facilité, la dissociation des dernières a présenté pendant longtemps de grandes difficultés. La dissociation des oxydes aluminique, magnésique, etc., était même jadis réputée impossible (première section de Thenard). D'après la loi de Faraday cependant, une même quantité de mouvement électrique dissocie tout aussi bien 1 équi-

valent d'oxyde sodique, potassique, etc., que 1 équivalent d'oxyde aurique, palladique, etc. Cette quantité n'a donc rien de commun avec le degré d'intensité de l'ensemble de la force de combinaison, ou, pour bien dire, si l'on n'admettait que l'action d'une seule force dans les combinaisons chimiques, on serait induit à croire que l'affinité a la même intensité dans toutes les combinaisons possibles. Toute difficulté disparaît si l'on admet, non comme une hypothèse, mais comme une réalité sautant pour ainsi dire aux yeux, que les atomes sont sollicités à la fois par une force *élective* qui n'agit qu'entre deux individus distincts et par une force *générale* qui agit entre les atomes différents comme entre les atomes identiques.

On connaît un grand nombre de corps qui, chauffés jusqu'à un certain degré, présentent tout d'un coup un phénomène d'ignition intense ; sans changer en aucune manière de composition, ces corps résistent alors à des réactifs qui antérieurement les dissolvaient sans difficulté [oxydes zirconique, chromique, ferrique, acides titanique, tantalique, etc. (Berzélius)]. La diminution apparente de l'affinité n'est due ici évidemment qu'à un simple accroissement de la cohésion. Je ne sais si, depuis l'époque de Berzélius, on est parvenu à trouver une différence de composition entre l'oxyde stannique, soit qu'il ait été obtenu par l'oxydation violente de l'étain dans l'acide nitrique, soit qu'on l'ait précipité d'une dissolution de chlorure stannique. Le grand chimiste suédois, en citant les différences profondes des propriétés de cet oxyde, selon qu'il est préparé par l'une ou l'autre voie ([1]), admettait

([1]) J'ai constaté, il y a longtemps déjà, une différence qui avait échappé à Berzélius. L'oxyde stannique précipité du chlorure est aussi soluble dans la soude que dans la potasse; celui qu'on obtient avec l'acide nitrique est, au contraire, insoluble dans la soude et se dissout très-bien dans la potasse. Cette réaction, à défaut d'autre, pourrait permettre de distinguer ces deux bases.

l'identité complète de composition. Les différences des propriétés chimiques ne semblent ici reposer que sur celles de l'état d'agrégation du corps, état qui se maintient même dans les diverses dissolutions de l'une et l'autre sorte d'oxyde.

La facilité avec laquelle on obtient aujourd'hui les métaux de la première section de Thenard repose sur tout autre chose que sur la découverte de réactifs plus puissants que ceux dont on s'était servi antérieurement. Si le charbon, qui décompose la soude, est impuissant à dissocier l'alumine, et si, d'un autre côté, le sodium enlève le chlore au chlorure aluminique, il n'en résulte certainement pas que l'oxygène ait plus d'affinité pour l'aluminium que pour le sodium, et que le chlore, au contraire, ait plus d'affinité pour le sodium que pour l'aluminium. L'impuissance du charbon à réduire l'alumine, la magnésie, la silice, repose sur cette raison, en quelque sorte secondaire et très-différente : c'est que, par suite de leur infusibilité (relative) et de leur cohésion, l'oxygène de ces oxydes échappe au contact du corps réducteur infusible lui-même.

On a cru pendant longtemps, et par suite de motifs sans aucun fondement, que la cohésion, que l'attraction moléculaire est nulle dans les gaz et dans les liquides. Dans cet ordre d'idées, les considérations que nous venons de développer seraient sans portée ; mais nous savons maintenant que ces idées sont fausses, et que la cohésion, que la pression interne atteint, même dans les liquides, des valeurs colossales. La grandeur absolue dépend, entre autres et surtout, de la distance relative des atomes. Dans un gaz, dans une vapeur même, sa valeur sans doute est petite en ce qui concerne l'attraction réciproque des groupes d'atomes, des centres de gravité des molécules ; mais, si le gaz est composé, cette valeur peut et doit rester considérable en ce qui concerne l'at-

traction réciproque des atomes que l'affinité élective a rapprochés, a réunis en groupes. Nous avons trouvé $0^{atm},105$ pour la vapeur d'eau saturée à 100 degrés : c'est là la valeur de l'attraction réciproque des groupes (O H H). Celle de l'attraction réciproque des trois atomes (O, H, H) est nécessairement autre : elle peut et doit être considérablement supérieure.

Les considérations précédentes nous montrent avec quelle facilité s'explique tout un ensemble de phénomènes fort complexes, pourvu qu'on se rappelle que les parties élémentaires des corps, appelées par l'affinité élective à s'unir en proportions définies, n'en continuent pas moins à être sollicitées entre elles par une force générale qui met en rapport d'attraction les atomes semblables aussi bien que les atomes dissemblables.

2° Les piles à deux liquides, si puissantes et si constantes dans leur énergie, sont une des belles découvertes de notre époque. L'étude de leurs fonctions jette le jour le plus vif sur la question qui nous occupe dans ce paragraphe. Prenons, comme exemple, celle de ces piles dont on aperçoit le moins à première vue le principe d'action, le *motif d'activité*.

Dans une auge rectangulaire A, remplie d'une dissolution concentrée de sulfate cuivrique neutre, se trouve plongée une lame de cuivre. Dans une auge semblable B, pleine d'une dissolution de chlorure sodique ou de sulfate zincique, se trouve plongée une lame de zinc fortement amalgamée. Les deux liquides sont séparés, mais mis en contact par une matière poreuse ou une membrane ou une simple feuille de papier parcheminé (par une immersion dans l'acide sulfurique).

Dès que nous mettons les deux plaques métalliques en rapport à l'aide d'un arc conducteur (fil de cuivre, d'argent, etc.), un courant électrique s'établit et se maintient

pendant des heures entières sous la forme la plus constante : du zinc se dissout dans l'auget B, du cuivre se précipite dans l'auget A, à chaque équivalent du zinc dissous répond *un* équivalent de cuivre dissocié. Quel est le principe d'action de cette pile, où rien ne semble de nature à rompre ainsi l'équilibre électrique?

Tout le monde connaît la théorie proposée par le grand physicien à qui nous devons la pile. Volta admettait que le développement de l'électricité a lieu au contact même de deux métaux différents, en vertu d'une puissance qu'il appelait *force électromotrice*. Cette théorie, adoptée généralement à l'origine, a perdu et regagné à plusieurs reprises du terrain dans la Science. Aujourd'hui, si je ne me trompe, elle compte même encore un certain nombre de défenseurs. Il faut cependant bien le dire, aucune des expériences par milliers qui ont été faites en vue de démontrer l'existence d'un état de dualité et de tension électriques résultant du seul contact de deux métaux ne soutient un examen un peu sérieux ; et, d'un autre côté, il faut bien le dire aussi, pour quiconque a bien présent à l'esprit le principe de l'équivalence des forces et de la conservation du travail sous forme réelle ou potentielle, la théorie de Volta conduit à l'idée du mouvement perpétuel aussi directement que le fait, par exemple, la négation de l'existence de l'équivalent mécanique de la chaleur. Si le seul fait du contact de deux métaux était une cause de polarité électrique, et si le liquide ne servait que de conducteur neutre et indifférent, il est clair qu'on disposerait d'une quantité indéfinie de mouvement électrique, et, par suite, d'une quantité indéfinie de travail potentiel réalisable, *sans dépense équivalente*. Personne n'a songé à incriminer l'immortel physicien italien à ce sujet, et j'ajoute qu'on a parfaitement bien fait de s'abstenir ; mais je pense que cette abstention est bien moins

à attribuer au respect dû même aux erreurs d'un grand esprit qu'à ce que personne ne s'est placé au point de vue bien positif que je viens d'indiquer. J'ai eu (tome I, Chapitre II) à défendre Poisson et d'autres analystes éminents contre des critiques qui n'étaient ni plus ni moins bien fondées que celles qu'on aurait pu ériger dès l'origine contre la doctrine de Volta.

Puisque la mise en contact de nos lames de cuivre et de zinc n'est et ne peut être une cause de polarité électrique, et puisque cependant un mouvement électrique se manifeste dès que ce contact est établi, il faut bien qu'il existe déjà sur nos deux métaux une tension électrique : celle-ci ne peut dès lors dériver que du contact des métaux avec les deux liquides. Ici cependant se présente une singularité, disons même une nouvelle difficulté, qui mérite de fixer toute notre attention.

Les deux liquides qui remplissent les auges sont parfaitement neutres par rapport aux deux métaux qui y plongent. Le cuivre ne saurait avoir par lui-même aucune action sur une dissolution de sulfate cuivrique. Si, comme c'est parfois le cas dans l'emploi des piles, nous avions rempli l'auget B d'acide sulfurique étendu, on concevrait une tendance à l'action chimique ; mais le zinc, surtout amalgamé, n'a que peu d'action, sinon aucune, sur la dissolution neutre de chlorure sodique ou de sulfate zincique, que j'ai choisie à dessein pour bien caractériser le problème. D'un autre côté enfin, nos deux liquides, quoique susceptibles de se mêler intimement, ne sont pas de nature à se combiner. On n'aperçoit donc ici au premier abord aucune tendance à un acte chimique qui puisse donner lieu à une polarité électrique. Il y a bien plus, les deux pôles de notre élément étant joints, on ne voit pas ce qui peut donner lieu à la continuité d'un courant électrique et, par suite, à une source de chaleur ou de travail, car, dans ce genre

de pile, à chaque équivalent de zinc dissous dans l'auget B répond *un* équivalent de cuivre précipité dans l'auget A; et, d'après la loi de Faraday, cette dissociation en A *coûte* précisément autant de mouvement électrique que la combinaison en B est capable d'en produire.

Nous voyons clairement que, si les corps qui composent notre pile n'étaient sollicités que par la force chimique, la seule qui donne lieu au mouvement électrique, notre pile ne pourrait pas fonctionner; mais tel n'est pas le cas. Lorsque nous plongeons une lame de zinc, aussi amalgamée qu'il est possible même, dans le bain de sulfate cuivrique, et quand bien même nous mettons le zinc en contact avec une lame de cuivre opposée et parallèle, le cuivre se précipite rapidement *sur le zinc*, et le liquide s'échauffe. Cette chaleur ne relève nullement du mouvement électrique que représente l'acte chimique, puisque la dissociation du cuivre coûte précisément autant de ce mouvement que la dissolution du zinc en produit. C'est donc une force accessoire, autre que l'affinité chimique, qui détermine l'action chimique et sa continuité, et c'est au contraire le jeu de l'affinité chimique qui seul donne lieu au mouvement électrique.

Dans une pile à deux liquides, comme celle que nous discutons, formée d'un nombre quelconque d'éléments, il y a équilibre rigoureux entre les forces chimiques *proprement dites;* l'activité de l'instrument dérive donc d'une force accessoire qui, à l'un des pôles de chaque couple, s'ajoute à la force chimique.

Mais le fait singulier et éminemment intéressant, qui ne pouvait être annoncé *a priori,* c'est que cette tendance à l'activité chimique, dont nous voyons maintenant le point de départ, naît entre le zinc et le sulfate de cuivre, malgré l'interposition d'un liquide neutre et simplement conducteur

(du moins en apparence); et bien plus, que, sans l'interposition de ce liquide, l'activité de la pile se consumerait en quelque sorte sur elle-même, la précipitation du cuivre se faisant sous forme tumultueuse et violente sur le zinc, et non sur le cuivre.

§ III.

Suite de la digression. Examen de quelques difficultés que semble présenter l'application de la loi de Faraday.

La loi de l'électrolyse de Faraday, en quelque sorte parallèle à celle de Dulong et Petit, a, comme celle-ci, un tel caractère d'importance, que l'on ne saurait examiner avec trop de soin les phénomènes qui sont ou qui semblent être en contradiction avec elle, afin d'éliminer cette contradiction si elle n'est qu'apparente, ou d'en tirer les conséquences possibles si elle est réelle.

Nous avons pris, comme exemple de dissociation par le mouvement électrique, les combinaisons salines binaires (halosels de Berzélius) : chlorures, iodures, bromures, etc., métalliques. Nous avons vu que, si un courant électrique traverse successivement des dissolutions de chlorures cuivrique, plombique, stanneux, il se précipite des poids de chaque métal qui sont entre eux comme les poids atomiques de ces métaux; mais Pouillet a montré que rien n'est changé à la question si aux halosels on substitue des oxysels. En faisant passer le même courant électrique successivement par des solutions de nitrate plombique, de sulfate cuivrique, d'acétate cadmique, de chlorure antimonique, et par un voltamètre contenant de l'eau acidulée ($\frac{1}{20}$ acide sulfurique), on obtient des poids de plomb, de cuivre, de cadmium, etc.,

et d'hydrogène, qui sont encore entre eux comme les équivalents chimiques correspondants.

Au premier abord ces résultats semblent tout naturels et absolument identiques à ceux que donnent les halosels. En y regardant de plus près, on reconnaît qu'il n'en est pas ainsi. Dans la décomposition d'un sulfate, d'un nitrate, il y a en effet non-seulement dissociation du métal et de l'oxygène, ce qui répond à la dissociation de l'eau dans le voltamètre, mais il y a de plus, et d'abord, dissociation de l'acide et de la base. On est amené (ou du moins il le semble) à conclure de là : 1° ou que la dissociation de l'acide et de la base ne coûte pas de mouvement électrique ; 2° ou qu'un même courant produit une action double dans un cas et simple dans l'autre. Nous verrons bientôt qu'aucune de ces deux conclusions n'est nécessaire ; mais n'anticipons pas.

Je cite d'abord une belle expérience de Boquillon et Silbermann qui, bien discutée, prouve que la séparation d'une base d'avec l'acide coûte en effet exactement la même quantité de mouvement électrique que celle de l'oxygène et d'un métal.

Ayant fait agir le courant d'un élément de Smée (zinc amalgamé, platine platiné, eau acidulée) sur une dissolution de sulfate cuivrique dans laquelle plongeaient deux électrodes de cuivre rouge, ces physiciens ont trouvé que le poids de cuivre dissous à l'un des pôles et puis précipité sur l'autre est avec le poids d'hydrogène dégagé par la pile dans le rapport de 31,66 à 1. Si l'on prend l'hydrogène pour unité des équivalents chimiques, le poids de cuivre devient, comme on sait, 31,8, nombre presque identique à celui que nous venons d'indiquer.

Que se passe-t-il dans la dissolution du sulfate cuivrique d'abord? Le métal, d'une part, se précipite sur l'électrode négative ; l'acide et l'oxygène se portent sur l'électrode positive ;

là l'oxygène rencontre la lame de cuivre, il se combine avec le métal, et l'acide libre se recombine avec l'oxyde cuivrique formé. Il y a dans cette série d'actions chimiques compensation exacte; le transport du cuivre d'un pôle à l'autre ne constitue donc qu'un *acte* et nullement un *travail :* le seul travail réel opéré, c'est celui de la désagrégation du métal de la lame attaquée, travail qui n'est que partiellement compensé sur la lame où s'opère le dépôt. Si l'on mesurait la quantité de chaleur développée dans la solution du cuivre, on trouverait certainement qu'elle est en entier celle que représente la résistance du liquide au mouvement électrique. En d'autres termes plus précis, on trouverait que ce mouvement est employé en entier à produire de la chaleur, et non à produire une dissociation chimique ([1]).

([1]) La proposition que je développe dans le texte semblera peut-être étrange au premier abord. Elle repose sur le principe pur et simple de l'équivalence des forces et de la conservation du travail; elle trouve dans l'observation suivante une confirmation expérimentale frappante.

Ayant plongé dans une dissolution de sulfate cuivrique deux plaques bien dressées et parallèles, de $0^m,05$ de largeur, de $0^m,12$ de hauteur, séparées à une distance de $0^m,015$, l'une en cuivre poli, l'autre en charbon (coke d'une pile de Bunsen), je fis passer alternativement dans les deux sens par ce vase à décomposition le courant d'une pile de Daniell de quatre couples, dont l'intensité était mesurée par une boussole des tangentes. La déviation de l'aiguille aimantée était de 10 degrés lorsque la plaque de cuivre était en communication avec le pôle négatif de la pile et le charbon avec le pôle positif; elle s'élevait à 15 degrés lorsque le courant marchait en sens contraire. Dans le premier cas, le sel cuivrique était décomposé définitivement : il se déposait du cuivre sur la plaque de cuivre, et il se dégageait de l'oxygène (?) sur le charbon. Dans le second cas, il n'y avait que *transport* de métal ; le cuivre de la solution ne précipitait à la vérité que sur le charbon, mais celui de la plaque de cuivre oxydé par l'oxygène mis en liberté se dissolvait en égale quantité dans l'acide devenu libre aussi. L'expérience prenait un caractère frappant et original lorsqu'on faisait pendant quelques minutes précipiter du cuivre sur le charbon, et qu'alors on renversait le courant : la déviation restait dans ce cas à 15 degrés pendant quelques instants, puis tombait brusquement à 10 degrés : elle restait à 15 degrés jusqu'à ce que tout le cuivre précipité fût redissous. L'expérience donnait absolument les mêmes résultats lorsque le charbon était remplacé par l'électrode en platine dont je parlerai

Que se passe-t-il d'un autre côté dans l'élément de Smée? On a attribué à la décomposition de l'eau l'électricité fournie par ce genre de pile. C'est là une fausse interprétation, réfutée par la loi même de Faraday. L'eau est décomposée sans doute, et cette dissociation représente un mouvement électrique bien défini; mais en même temps du zinc se combine avec l'oxygène, et cette association représente, d'après la loi de Faraday, un mouvement électrique précisément égal, mais contraire au précédent. Il y a ici compensation exacte, et le courant électrique dû à l'élément de Smée ne peut plus relever que de la combinaison de l'oxyde zincique avec l'acide sulfurique. La combinaison de 1 équivalent d'oxyde zincique avec 1 équivalent d'acide donne donc lieu à un mouvement électrique capable de la précipitation de 1 équivalent de cuivre métallique.

Il résulte de là visiblement que la décomposition de 1 équivalent d'un oxysel (sulfate cuivrique, nitrate argentique, etc.) doit coûter une quantité de mouvement électrique double de celle que coûte la dissociation de 1 équivalent d'une combinaison binaire, de 1 équivalent d'eau, par exemple.

Je passe à une expérience de Daniell, qui conduit plus directement à la conclusion précédente.

Ayant fait passer un courant électrique par une dissolution de sulfate sodique contenu dans un siphon de verre dont les deux branches étaient, à leur partie inférieure, séparées par une cloison poreuse, Daniell a reconnu que non-seulement il y avait dégagement d'hydrogène à un pôle et d'oxygène à

---

plus loin. Je ne sais si l'expérience précédente a été faite déjà : elle nous apprend que la résistance d'une même solution saline est plus grande lorsqu'il s'exécute un *travail définitif* que lorsqu'il ne s'exécute qu'un *acte*.

Je reviendrai bientôt et sous forme expérimentale aussi sur ce sujet.

l'autre, par suite de la décomposition de l'eau, mais de plus qu'il y avait aussi en même temps séparation de l'acide et de la base : le premier s'accumulant dans l'une des branches du siphon, et la seconde se portant au contraire dans l'autre branche. Or ce courant électrique, en traversant en même temps du chlorure plombique fondu, y opérait encore l'électrolyse selon la loi de Faraday, c'est-à-dire que 1 équivalent de plomb se portait à un pôle, et que 1 équivalent de chlore se dégageait à l'autre. Le même courant produisait donc indubitablement dans le siphon un effet double de celui qui s'opérait dans le chlorure. Daniell, ainsi que d'autres physiciens, a été frappé d'un pareil résultat, et, pour résoudre la contradiction qu'il semble présenter avec la loi de Faraday, il a posé cette hypothèse :

« Que les oxysels sont en réalité identiques aux halosels; qu'au moment de leur formation l'oxyde de la base se porte sur l'acide pour constituer un corps qui, comme le cyanogène par exemple, simule un corps halogène analogue au chlore, à l'iode, et qui est capable de s'unir tel quel aux métaux. Le sulfate ferreux, par exemple, serait composé non comme ($SO^3 + FO$), mais comme ($SO^4 + F$). Pendant l'électrolyse, c'est la combinaison (SO^4) qui irait à l'un des pôles et s'y décomposerait en SO^3 et O, tandis que le fer irait à l'autre pôle. »

Remarquons de suite que cette hypothèse ne résout en aucune façon la difficulté inhérente au problème. La combinaison SO^4, en se décomposant en SO^3,O, donnerait en effet lieu à un mouvement électrique précisément égal à celui que représente la séparation d'un acide d'avec sa base; par conséquent, celui-ci semble toujours nous manquer, et il nous reste à expliquer comment le phénomène peut avoir lieu malgré cette absence.

En partant de son hypothèse, Daniell a été amené à proposer des désignations nouvelles pour ces combinaisons jouant vis-à-vis des métaux le rôle des corps halogènes. Il a nommé *oxysulphion, oxynitrion,...* les corps SO^4, AzO^6,... ; *oxysulphion cuivrique, oxynitrion argentique,...* le sulfate cuivrique, l'azotate argentique. Nous n'avons à nous arrêter ici ni sur ces désignations, ni sur la valeur de la doctrine chimique proposée par Daniell. Cette dernière a été et est encore, si je ne me trompe, considérée par beaucoup de chimistes éminents comme répondant à l'ensemble des faits beaucoup mieux que l'ancienne manière de figurer la composition des sels. Nous n'avons à nous arrêter qu'à l'espèce de difficulté de théorie électrolytique qui a donné naissance à cette doctrine. En y regardant de près, nous reconnaissons tout d'abord que, dans bien des cas, cette difficulté n'est qu'apparente.

Lorsqu'aux halosels (chlorures, iodures, bromures,...) nous substituons des oxysels (sulfates, nitrates, phosphates,...), il est certain que le mouvement électrique opère une dissociation double : il sépare non-seulement l'oxyde du métal, mais il sépare d'abord l'acide de la base. Toutefois, remarquons que cet acide, dans tous les exemples cités (acide sulfurique, nitrique, phosphorique,...), ne reste pas libre; il se combine immédiatement avec l'eau, et cet acte chimique peut et doit restituer tout aussi immédiatement l'énergie électrique d'abord dépensée. Au cas particulier, le courant électrique opère, comme on voit, deux travaux égaux, mais différents de signe; il opère un *acte* et non un *travail*. Il n'y a ici ni énigme ni paradoxe à expliquer.

Toutefois, si le lecteur a bien suivi les développements dans lesquels je suis entré pour faire saisir l'espèce de difficulté qu'avait signalée Daniell, il en aura certainement aperçu une autre qui a un caractère beaucoup plus sérieux et dont la

solution exige une discussion approfondie. Cette discussion sera utile en ce qu'elle nous conduira forcément à modifier la définition générale qu'on donne de l'intensité d'un courant électrique, et l'idée qu'on s'en fait.

§ IV.

Suite de la digression. Mesure de la grandeur réelle du flux électrique. Facteurs distincts qui constituent la grandeur du mouvement électrique.

On a admis jusqu'ici : 1° que les quantités d'électricité qui passent en un temps donné par un conducteur sont mesurées exclusivement par les quantités d'eau (par exemple) que le courant dissocie dans un seul voltamètre, et qu'elles sont exclusivement proportionnelles aux tangentes des angles de déviation que le courant détermine dans une boussole (de tangentes); 2° que, par conséquent, un courant est quantitativement le même, pourvu qu'il donne une même déviation dans une même boussole; 3° que les quantités d'électricité qui circulent dans un conducteur sont partout identiques à elles-mêmes dans toute l'étendue du circuit. Voyons si ces propositions sont soutenables.

Nous disons qu'un courant qui traverse successivement un voltamètre et puis des solutions de nitrate cuivrique, plombique, argentique, etc., met en liberté des poids d'hydrogène, de cuivre, de plomb, d'argent, etc., qui sont entre eux comme les poids chimiques de ces corps. Il semble donc qu'un même courant puisse nous donner à volonté, soit seulement $12^{gr},5$ d'hydrogène, soit en outre $395^{gr},69$ de cuivre, $1294^{gr},5$ de plomb, $1351^{gr},61$ d'argent, etc. Nous pouvons même donner à l'expérience un caractère bien plus bizarre :

au nitrate plombique, argentique, nous pouvons substituer simplement du sulfate cuivrique en autant de vases distincts mis en rapport par des électrodes en platine. Lorsqu'il se sera dégagé $12^{gr},5$ d'hydrogène au voltamètre, nous trouverons, dans chacun de nos vases, $395^{gr},69$ de cuivre; nous avons donc en apparence triplé, quadruplé le travail d'un même courant.

Analysons cependant les choses plus à fond; ayons toujours bien présent à l'esprit le principe de l'équivalence des forces, et, au lieu de nous occuper seulement du courant électrique en lui-même, occupons-nous de ce qui se passe dans la pile qui le produit. Nous verrons bientôt combien la question change par cette dernière considération.

Supposons d'abord que le courant d'une pile de Daniell, formée de N couples, traverse : 1° le conducteur d'une boussole de tangentes, dont tout l'ensemble soit tel qu'on en puisse négliger la résistance; désignons par D_0 la déviation de l'aiguille de la boussole; 2° et un voltamètre, dans lequel il se dissocie $112^{gr},5$ d'eau et se met, par suite, en liberté $12^{gr},5$ d'hydrogène par heure.

Si, dans cet état de choses, nous ajoutons successivement à notre voltamètre des vases à décomposition reliés entre eux par des lames de platine et contenant des dissolutions de sulfate cuivrique, de nitrate plombique, de nitrate argentique, etc., ou, ce qui est absolument la même chose, si nous ajoutons successivement un, deux, trois, etc., vases contenant tous une même dissolution de sulfate cuivrique, par exemple, il se précipitera dans ces vases des poids de cuivre, de plomb, d'argent, etc., qui seront entre eux comme les équivalents chimiques de ces corps ou, dans le second cas, des poids de cuivre parfaitement égaux entre eux. Mais, à chaque addition d'un nouveau vase à décomposition, la dé-

viation de la boussole diminuera ; le poids absolu d'hydrogène dégagé par heure au voltamètre diminuera aussi ; il n'y aura de constant que les rapports ou l'égalité (selon qu'on opérera sur des sels différents ou sur un même sel) des quantités décomposées : les rapports suivront toujours la loi de Faraday.

Pour maintenir la boussole à sa déviation initiale D_0 et pour maintenir au voltamètre le dégagement $12^{gr},5$ d'hydrogène par heure, il faudra et il suffira qu'à chaque addition d'un nouveau vase à décomposition réponde aussi l'addition d'un nombre x_0, x_1, x_2, x_3,... de couples au nombre initial N de couples de la pile. Dans ces conditions, qui sont absolues, il se déposera dans chaque nouveau vase à décomposition : $395^{gr},69$ de cuivre, $1294^{gr},5$ de plomb, $1351^{gr},61$ d'argent, etc., ou de mêmes poids $395^{gr},69$, $395^{gr},69$, $395^{gr},69$, etc., de cuivre par heure.

Si nous partions de cette idée que la quantité de mouvement électrique qui a lieu dans un conducteur est indiquée exclusivement et intégralement par la seule déviation de la boussole de tangente et qu'à une même déviation répond toujours une même quantité de ce mouvement, on aboutirait à cette conclusion paradoxale au plus haut point, disons absurde et absolument inadmissible, à savoir : qu'un même courant peut dissocier en un même temps une quantité indéfinie de métal dans des solutions salines d'espèces différentes ou semblables.

Mais les additions de couples que nous sommes obligés de faire à la pile pour tenir D_0 constant ne nous permettent pas d'admettre un seul instant une telle conclusion. Puisque le courant qui détermine la déviation D_0 traverse toujours tous les N couples présents initialement, il est visible que l'addition de nos x_0, x_1, x_2,... couples nouveaux ne peut en aucune

façon modifier les quantités de cuivre qui se précipitent et de zinc qui se dissolvent par heure dans ces N couples; il est tout aussi visible que, quand nous aurons ajouté, par exemple, un nombre $(x_0 + x_1 + x_2 + \ldots) = N$ de nouveaux couples, ce que nous disions des N couples initiaux sera vrai de cette nouvelle partie identique. Nous aurons doublé l'activité de la pile, mais nous aurons doublé aussi les quantités de cuivre qui s'y précipitent et de zinc qui s'y dissolvent par unité de temps.

Ce qui précède est exact en toute hypothèse sur le rapport qui existe entre ces quantités et celles des métaux dissociés dans les vases à décomposition : je reviendrai plus loin et sous forme expérimentale sur ce rapport. L'accroissement successif de travail chimique que nous faisons exécuter en un temps donné au courant ne s'obtient donc en aucune façon *gratis*.

Une conséquence des plus importantes se présente maintenant d'elle-même à nous. Puisque, pour augmenter le travail chimique que notre courant exécute en un temps donné, nous sommes obligés d'augmenter la dépense d'activité de la pile, il s'ensuit que l'énergie du courant se trouve accrue aussi, bien que la déviation D soit restée constante, et ce n'est nullement le *même courant* qui nous donne des effets chimiques simples, décuples, centuples, etc.

La quantité de mouvement électrique que représente un courant donné n'est donc pas uniquement proportionnelle aux tangentes des angles de déviation de la boussole, ni aux quantités d'eau dissociées dans un seul voltamètre, si plusieurs vases à décomposition se suivent : elle est de plus une fonction de la tension de l'électricité.

Cette proposition, sans nul doute, semblera étrange à la plupart de mes lecteurs. En effet elle va droit à l'encontre de

ce qui a été admis jusqu'ici quant à l'intensité des courants électriques et à leur mesure ; elle semble en contradiction avec la loi d'Ohm, avec celles de M. Joule, de M. Lentz, avec les expériences de Pouillet. Si solides que soient les bases sur lesquelles elle repose, je crois donc devoir la démontrer encore sous une autre forme, et puis examiner les points de contradiction bien réels qui se montrent à première vue. Nous verrons que ceux-ci n'existent absolument qu'en vertu d'une définition fausse, et désormais inadmissible, de ce qui constitue la grandeur du mouvement électrique : cette définition, nous allons le reconnaître, est absolument inconciliable avec le principe de l'équivalence des forces et de la conservation du travail.

D'après les expériences très-rigoureuses de M. Joule d'abord, et puis de M. Lentz, lorsqu'un courant électrique, donnant à la boussole une déviation constante D_0, a lieu dans un circuit dont la résistance, variable à volonté, est ρ, on a, pour une même quantité q_0 de chaleur développée dans ce circuit, l'expression

$$q_0 = \alpha t \rho,$$

t désignant la durée de l'échauffement q_0. C'est ce que montre très-bien le petit tableau suivant :

S	t	ρ	$t\rho$
10,53	0,571	93,63	53,46
»	0,92	58,76	54,06
14,30	0,300	93,94	28,18
»	0,481	58,64	28,11
»	0,457	60,16	27,49
»	0,555	50,45	28,00
18,32	0,288	59,01	16,99
»	0,384	44,59	17,12

S	t	ρ	$t\rho$
18,32	0,325	51,41	16,71
»	0,301	13,90	18,08
22,69	0,435	24,92	10,48
»	0,835	13,90	11,60

On voit que, pour toutes les valeurs semblables de la colonne S, le produit du temps t par la résistance ρ est sensiblement constant. Les nombres de la colonne S ne sont autre chose que les valeurs relatives des tangentes des angles de déviation produits par le courant traversant à la fois le conducteur d'une boussole de tangentes et des fils de divers métaux et de diverses longueurs dont la résistance est représentée par ρ. S représente, en un mot, d'après la définition admise jusqu'ici, la force ou l'intensité du courant; en d'autres termes, les *quantités* relatives d'électricité qui traversent le circuit dans l'unité de temps.

Pour un fil de section constante et de longueur l, on a

$$\rho = \alpha' l.$$

Il vient donc

$$q_0 = \alpha\alpha' t\rho = atl$$

ou, en rendant q variable et $t = t_0 =$ const.,

$$q = (\alpha t_0) l.$$

Ce qui nous apprend, si nous partons de la définition admise, qu'un *même* courant S_0 peut, en un temps donné t_0, développer des quantités indéfiniment grandes q de chaleur, à la seule condition qu'on allonge indéfiniment le fil conducteur.

L'impossibilité d'un pareil résultat sert à elle seule de réfutation radicale à la justesse d'une définition. Il est évident (*aujourd'hui*) qu'une quantité donnée d'électricité ne peut

développer qu'une quantité finie et équivalente de chaleur; par conséquent, si un courant, donnant une déviation D = const. et une quantité M = const. d'hydrogène (ou d'oxygène) au voltamètre, peut donner des quantités indéfiniment croissantes de chaleur dans un circuit dont on augmente indéfiniment la longueur, ou dissocier des mêmes poids de cuivre (ou de n'importe quel métal) dans un nombre indéfini de vases à décomposition, il faut de toute nécessité en conclure que ni la boussole ni un voltamètre seuls ne donnent la mesure directe des quantités réelles d'électricité fournies par une pile et en action dans le circuit fermé, lorsqu'on accroît successivement la résistance d'une façon ou d'une autre : il faut en conclure que, dans ce qui constitue réellement la valeur d'un courant électrique, il entre un facteur de plus que ce que l'on a admis. C'est là une conséquence de l'emploi le plus élémentaire du principe de l'équivalence et de la *substituabilité* réciproque des forces. Le facteur dont nous parlons n'est autre que la tension de l'électricité : en l'introduisant dans nos équations, tout s'explique aisément. Nous allons reconnaître bientôt que cette assertion est en pleine harmonie avec la loi d'Ohm bien interprétée.

« Pour qu'un courant électrique puisse s'établir dans un conducteur, il faut de toute nécessité que la tension de l'électricité varie d'un point à un autre du circuit. Si, par exemple, on touche avec un fil métallique le conducteur d'une machine électrique, l'électricité ne s'écoule par le fil que parce que sa forte tension sur le conducteur l'y force; en d'autres termes, parce qu'à l'extrémité où l'on établit le contact, l'électricité est accumulée en plus grande quantité qu'à l'autre, et il n'y aurait aucun courant possible, si, à l'aide du même fil, on mettait en rapport deux conducteurs également chargés.

» Lorsque la pile de Volta est isolée, les deux électricités

de noms contraires se trouvent aux pôles à l'état de tension, et il est impossible que cet état disparaisse complétement quand on met les deux pôles en relation par un conducteur, car il ne pourrait s'écouler d'électricité positive du pôle positif, s'il ne s'y trouvait une plus forte accumulation de cette électricité. Il faut une certaine tension électrique pour faire naître le courant électrique, pour surmonter les résistances du conducteur où doit s'établir le courant.

» D'après la loi qu'a fondée Ohm (1827) et qui a reçu son nom, la *quantité* d'électricité, en d'autres termes, la force du courant qui passe par un circuit fermé, est proportionnelle à la force électromotrice, c'est-à-dire à la tension électrique; mais la force électromotrice de la pile croît dans le même rapport que la tension de l'électricité libre aux pôles d'une pile isolée ou dont le circuit est rompu.

» D'autre part, la force du courant est dépendante de la grandeur de la résistance que le courant a à surmonter sur toute son étendue : elle lui est inversement proportionnelle, de sorte qu'on a

$$S = \frac{E}{L},$$

en désignant par S la force du courant, par E la force électromotrice de la pile et par L la résistance entière du circuit fermé. »

La belle loi d'Ohm et les principes sur lesquels elle est fondée ont été exposés sous plusieurs formes dans les divers Traités de Physique. J'ai choisi à dessein l'exposé que donne M. Muller dans la dernière édition de son grand Traité de Physique ([1]) : c'est à la fois l'un des plus élémentaires et l'un

---

([1]) *Lehrbuch der Physik und der Meteorologie*, 1868.

des plus lucides que je connaisse, et c'est, par conséquent, aussi un de ceux qui nous permettent le plus promptement de découvrir la correction que nous devons introduire dans la loi d'Ohm et dans toutes les lois secondaires qui en ont depuis été déduites.

Quelque hypothèse qu'on adopte quant à la nature de l'électricité, qu'avec l'ancienne Physique on en fasse un fluide (double ou simple), qu'avec une école moderne tout entière on en fasse un simple mouvement de la matière même, ou du moins d'un éther, ou enfin qu'on la considère comme un ÉLÉMENT DYNAMIQUE spécifique de l'univers, comme une FORCE [1], toujours est-il que ce qu'en toute hypothèse nous pouvons appeler une *quantité* d'électricité présente en un point donné d'un conducteur est nécessairement une fonction de la *tension* électrique, c'est-à-dire de l'intensité des effets attractifs ou répulsifs que manifeste ce point. En partant d'un des principes fondamentaux et élémentaires de la Physique mécanique, nous ne pouvons même rester dans le doute sur la forme de cette fonction : les quantités d'électricité sont nécessairement proportionnelles aux tensions.

Lorsqu'il s'agit d'électricité statique, l'énoncé précédent ne s'applique qu'à ce qui se passe à la surface des conducteurs; il est clair alors que l'intensité de l'action qu'exerce un élément ds de la surface d'un conducteur électrisé sur l'élément ds' d'un autre conducteur neutre situé à la distance constante D est proportionnelle à la quantité d'électricité présente en ds.

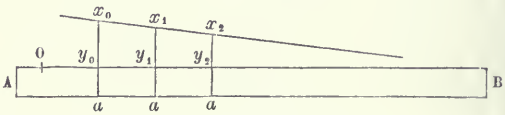
Mais, ainsi que chacun le sait, quand l'électricité affecte

---

[1] *Analyse élémentaire de l'Univers.*

la forme que nous appelons *dynamique*, ce n'est plus seulement à la surface, c'est dans la masse entière des conducteurs que se manifeste le phénomène. Soit AB (*fig.* 5) un conducteur de longueur indéfinie L et que, pour plus de simplicité, nous supposerons homogène et de section constante. Pour qu'un courant y existe sous forme continue et régulière, il faut, d'après la loi même d'Ohm, que la tension électrique soit plus forte en ay_0 qu'en ay_1 par exemple, non-seulement à la surface, mais sur toute l'étendue des sections

Fig. 5.



transversales ay_0, ay_1 : il faut que, sur toute l'étendue de ces sections, l'électricité affecte l'énergie attractive et répulsive qu'à l'état statique elle ne manifeste qu'à la périphérie des corps. L'énoncé de ce fait est un des plus importants et des plus essentiels que la théorie d'Ohm ait introduits dans la Science : il a constitué à lui seul un progrès considérable dans la Physique; mais il résulte de cet énoncé même et du principe de Physique mécanique que j'ai rappelé plus haut que les quantités d'électricité présentes sur toute l'étendue de chaque section successive ay_0, ay_1, ..., vont elles-mêmes en diminuant comme les tensions.

Si nous représentons les tensions par les ordonnées, y_0x_0, y_1x_1, y_2x_2 ou x_0, x_1, x_2, les densités de l'électricité seront aussi représentées par ces hauteurs, et, comme nous avons supposé le conducteur homogène et de section constante, les valeurs de x diminueront en progression arithmétique pour des longueurs oy, oy_1, ..., procédant elles-mêmes par pro-

gression arithmétique. La ligne x_0, x_2, en un mot, sera une droite.

Cela étant posé et bien compris, nous pouvons concevoir de deux manières bien différentes la raison même de la diminution des tensions.

1° Nous pouvons admettre que l'électricité, dans son mouvement de A vers B, subit une espèce de *détente* (qu'on me pardonne ce mot), à peu près comme un gaz qui, en se mouvant dans un tube droit de section constante, se détend à mesure qu'il surmonte, en avançant, la résistance des parois. Selon cette manière de voir, la *densité* de l'électricité irait diminuant de A vers B, et sa vitesse irait en croissant, et les *quantités* totales qui passent en un temps donné par chaque section seraient *constantes*.

2° Mais nous pouvons nous placer à un point de vue fort différent. Qui dit résistance surmontée sur une étendue donnée en longueur dit travail, et par conséquent *dépense de quelque chose*, abaissement d'énergie dans la force qui produit ce travail.

Nous pouvons donc, et je dis maintenant nous devons donc admettre que les quantités d'électricité elles-mêmes vont en diminuant de A vers B, mais qu'elles sont remplacées par *quelque chose d'équivalent*.

La loi de la diminution est manifeste. La tension électrique étant successivement x_0, x_1, et l'étendue sur laquelle la résistance a été surmontée étant $y_0 y_1 = \delta y$, la quantité d'électricité dépensée sera proportionnelle à la surface $\frac{1}{2}(x_0 - x_1)\delta y$, et, au cas particulier, δy sera une longueur finie. Quant au *quelque chose* que coûtera cette énergie électrique et qui la représentera potentiellement ou effectivement, nous ne pouvons hésiter à le nommer : ce sera ou une quantité équivalente de chaleur ou une décomposition chimique.

La première manière de voir appartient à la Physique ancienne : elle doit être abandonnée; nous n'avons aucune raison pour admettre que l'énergie de la FORCE ÉLECTRIQUE soit plutôt une constante que celle de la FORCE CALORIQUE; nous n'avons pas de raison imaginable pour admettre qu'un courant électrique, qui opère une dissociation chimique ou qui développe de la chaleur dans un conducteur, reste *lui-même* en grandeur.

La seconde manière de voir appartient à notre époque : elle est, comme on voit, une des conséquences forcées du principe fécond sur lequel repose la Thermodynamique entière. Plaçons-nous donc à ce point de vue; tirons-en toutes les conséquences qu'il comporte, et discutons-les.

Les expériences de Pouillet et d'autres physiciens ont montré qu'en quelque point d'un circuit fermé qu'on établisse une boussole des tangentes ou des sinus, la déclinaison est la même si rien n'est changé aux conditions du phénomène électrique; et c'est précisément de là qu'on a conclu qu'un courant est toujours et partout le même sur tout son trajet. Comme nous savons maintenant que cette égalité de grandeur est, du moins sous forme absolue, une impossibilité, nous sommes obligés de conclure que la déclinaison magnétique due au courant ne répond, du moins généralement, qu'à l'un *des modes de manifestation* du mouvement électrique. L'examen du seul cas bien précis où la déclinaison de la boussole sert directement de mesure à la grandeur d'un courant va le mieux caractériser le mode que nous signalons.

Considérons encore une fois notre conducteur homogène, de section constante et de longueur indéfinie L. Rigoureusement parlant, quelles que soient la nature de ce conducteur et la grandeur de sa section, il opposera toujours, ainsi que

nous l'avons dit, une résistance au mouvement électrique. Toutefois, il existe en ce sens des différences colossales d'un circuit à un autre. A sections égales, la conductibilité du cuivre, par exemple, est six fois plus grande que celle du fer, un million de fois plus grande que celle de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Et, si nous adoptons un même corps bon conducteur, du cuivre par exemple, dont nous faisons varier la section, nous savons que, tandis qu'il nous est très-facile de rougir et de fondre un fil de 1 millimètre de section, un cylindre de 1 ou 2 centimètres carrés sur 1 ou 2 mètres de longueur n'éprouve aucun changement de température sous l'action des courants les plus puissants dont nous disposions. Un tel conducteur peut être considéré comme parfait, c'est-à-dire comme n'opposant qu'une résistance insensible aux courants produits par nos piles ordinaires; les différences de tension nécessaires pour y établir le courant sont en quelque sorte nulles, le travail y est presque nul aussi, et le courant reste de même grandeur d'un bout à l'autre. Avec un tel conducteur, nous pouvons faire varier de 1 à 100 ou même à 1000 la quantité de mouvement électrique qui y a lieu, sans que ce qui précède cesse d'être correct.

Le conducteur d'une boussole des tangentes ou des sinus bien construite se trouve précisément dans les conditions de celui dont nous parlons; sa résistance à des courants électriques modérés, quoique variant entre des limites très-écartées, peut être considérée comme négligeable; les différences de tension, nécessaires pour y établir et maintenir le mouvement électrique, sont extrêmement petites. La quantité de ce mouvement y reste presque invariable d'un bout à l'autre.

Si nous mettons l'une des extrémités de ce conducteur en rapport avec la terre (ou avec un conducteur dont la tension

est zéro) et l'autre extrémité en rapport avec une source électrique fournissant par unité de temps des quantités connues et déterminées de mouvement électrique, les variations de la déviation de l'aiguille aimantée, quelles qu'elles soient, ne pourront être dues qu'aux variations des quantités de mouvement électrique et pourront leur servir de mesure.

On sait de quelle manière ingénieuse Pouillet a *dosé*, en quelque sorte directement, les quantités d'électricité fournies par une pile à une boussole des tangentes. Il s'est servi pour cela d'une roue à dents de métal dont les intervalles étaient remplis de dents de bois : le pourtour cylindrique de cette roue était bien poli au tour; les dents métalliques dans le sens de la circonférence avaient, dans l'un des cas cités par lui, exactement la même grandeur d'arc que les dents en bois. Sur le pourtour de cette roue posait une languette métallique en rapport avec l'une des extrémités du conducteur de la boussole. Les dents métalliques étaient en communication avec l'un des pôles d'une pile dont l'autre pôle était en rapport avec l'extrémité libre du conducteur de la boussole. Il résulte de cette disposition que, quand on faisait tourner la roue uniformément, le courant était alternativement établi et interrompu dans le conducteur de la boussole et, de plus, que les durées des deux phénomènes étaient rigoureusement *égales*. Lorsque le mouvement de la roue était assez rapide, l'aiguille de la boussole, au lieu d'osciller, restait parfaitement immobile.

Dans ces conditions particulières, les quantités d'électricité fournies par la pile, par unité de temps, variaient visiblement de 1 à 2, selon qu'on faisait passer le courant par la roue et par la boussole, ou seulement par cette dernière. Cela posé, lorsque le courant ne passait que par la boussole, la déviation de l'aiguille était, par exemple, 60 degrés;

lorsque le courant traversait la boussole et la roue, la déclinaison tombait à 25° 45′. Le sinus de 25° 45′ étant la moitié de celui de 60 degrés, Pouillet en a conclu que les quantités d'électricité varient comme les sinus d'une boussole des sinus (ou comme les tangentes d'une boussole des tangentes). La conclusion de notre éminent physicien était ici tout à fait correcte; mais nous allons voir qu'elle ne l'est que dans ce cas particulier.

A une boussole des tangentes dont nous pouvons considérer la résistance comme négligeable, ajoutons successivement 1, 2, 3, 4, ... voltamètres absolument identiques, reliés par des conducteurs dont la résistance soit aussi négligeable. Le conducteur du dernier étant toujours en rapport avec la terre (ou un conducteur à zéro de tension), mettons l'extrémité libre du conducteur de la boussole en rapport avec le pôle + d'une pile dont le pôle — est aussi en rapport avec la terre (ou un conducteur à zéro de tension). A peine ai-je besoin de dire que je ne prends ce détour que pour plus de clarté.

Supposons que dans notre voltamètre, unique d'abord, le courant dissocie 1 gramme d'eau par heure : à chaque addition d'un nouveau voltamètre, cette quantité tendra à diminuer, mais nous pourrons la maintenir constante en augmentant à chaque fois aussi la force de la pile; il se dissociera alors dans chaque nouveau voltamètre 1 gramme d'eau aussi par heure. Si nous désignons par ε la quantité de mouvement électrique nécessaire pour dissocier 1 gramme d'eau, il est de la dernière évidence que, dans les conditions où nous nous sommes placés, les quantités fournies par la pile deviendront successivement 1, 2, 3, 4, ... Que va-t-il se passer sur le conducteur de notre boussole des tangentes? Pour forcer le courant à passer à travers notre appareil et à

dissocier des quantités d'eau toujours identiques dans chaque nouveau vase à décomposition, nous sommes obligés d'augmenter successivement la tension de la pile. Comme le cercle de notre boussole des tangentes est un conducteur relativement parfait, la tension électrique s'y accroîtra presque uniformément d'un bout à l'autre; à chaque addition d'un nouveau voltamètre, elle croîtra partout dans les rapports 1, 2, 3, 4, ... Il résulte de là que ce que nous pouvons appeler (pour image) les *densités* de l'électricité, c'est-à-dire les quantités relatives présentes continuellement sur toute l'étendue de chaque section transversale, croîtront elles-mêmes comme les nombres 1, 2, 3, 4, ... Dans cet état de choses, quelle va être la déclinaison de l'aiguille aimantée, après chaque addition d'un nouveau voltamètre? C'est, je pense, ce qu'aucun physicien n'eût pu dire à l'avance, et c'est ce que les expériences de M. Lentz, entre autres, décident péremptoirement, pourvu que tout notre appareil soit assez bien isolé pour qu'il ne s'y opère aucune déperdition (inconnue en grandeur) d'électricité. Je dis : *les expériences* de M. Lentz. A nos voltamètres successivement croissants en nombre, nous pouvons en effet, sans rien changer du tout à la question, substituer un conducteur dont nous accroissons la résistance suivant une loi connue, un fil métallique suffisamment fin par exemple, dont nous augmentons les longueurs l dans les rapports $1l$, $2l$, $3l$, ... Pour faire croître les quantités de chaleur développées dans tout l'ensemble du fil dans les rapports 1, 2, 3, 4, ..., il faut et il suffit, d'après les expériences de M. Lentz, de maintenir constante la déclinaison de la boussole; mais, d'après le principe de l'équivalence et de la *substituabilité* réciproque des forces, il est manifeste que les quantités d'électricité qui traversent le cercle de la boussole croissent elles-mêmes comme les

quantités de chaleur produites, comme les nombres 1, 2, 3, 4, ... La déclinaison restant invariable, ce ne sont donc que les tensions et les densités de l'électricité qui croissent sur notre conducteur, et cela dans les rapports 1, 2, 3, 4, ...

Nous voyons maintenant très-clairement pourquoi les quantités de mouvement électrique ne peuvent être mesurées, généralement, par la boussole des tangentes seule. La grandeur réelle du flux électrique est le produit de deux éléments distincts : la *densité*, déterminée par la tension absolue en chaque point d'un conducteur; la *rapidité* du mouvement, déterminée par la différence des tensions d'un point en un autre, indéfiniment éloigné dans un conducteur relativement parfait, infiniment rapproché dans un conducteur quelconqne. La tension de l'électricité, sa densité n'interviennent nullement dans la déclinaison de l'aiguille aimantée; c'est la rapidité seule du flux qui modifie celle-ci. Ce sont là deux choses qu'il faut distinguer soigneusement désormais, si l'on ne veut aboutir à l'absurde. Le mot *vitesse*, employé sous forme d'image, comme je l'ai fait quant aux mots *densité*, *quantité*, etc., caractérise nettement ce que nous appelons ici la *rapidité du flux;* mais ce mot a pris dans le langage ordinaire, comme dans celui de la science, un sens tellement limité, qu'il ne serait pas prudent de l'employer ici sous une acception qui, en toute hypothèse, ne peut être que figurative. Pour ne pas innover inutilement, conservons donc le mot *force* ou *intensité* d'un courant à ce qui, dans le flux électrique, détermine la déviation de l'aiguille aimantée, et rappelons-nous seulement que, dès ce moment, l'intensité ne peut plus, à aucun titre, être confondue, autrement que par exception, avec la grandeur proprement dite du mouvement électrique, avec la *quantité* d'électricité.

Le lecteur doit être frappé du caractère logique et naturel

que prennent, au point de vue où nous venons de nous placer, un bon nombre de faits autrement inexplicables. Tout le monde connaît, par exemple, la belle loi formulée par M. Joule : les quantités de chaleur développées dans l'unité de temps dans un même conducteur sont proportionnelles aux carrés de l'intensité du courant. Si l'on confond ici l'intensité d'un courant avec la quantité de mouvement électrique, on aboutit à une conséquence que nous ne pouvons pas hésiter à appeler absurde, à savoir qu'une même quantité d'électricité peut produire des quantités 1, 4, 9,... de chaleur, à la seule condition que, par une tension suffisante, on la force à passer par le même conducteur en un temps $1, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \ldots, \frac{1}{0}$. Cette absurdité disparaît immédiatement lorsqu'on ramène l'interprétation des phénomènes aux principes que nous venons de poser.

Le conducteur d'une boussole des tangentes ou des sinus bien construite est, disons-nous, en quelque sorte parfait pour les courants dont nous nous servons dans nos expériences; en d'autres termes, la différence de tension nécessaire pour y établir un courant fort ou faible y est employée, non à surmonter des résistances, mais seulement à déterminer le mouvement électrique à l'*entrée même du circuit :* à peu près (pour prendre une image de comparaison) comme la différence des pressions d'un gaz entre deux réservoirs est employée uniquement à déterminer le mouvement du fluide à l'entrée d'un tube de jonction, si ce tube est d'assez forte section pour qu'on puisse négliger la résistance des parois. Je le répète, il ne s'agit ici que d'une image; il n'est nullement prouvé que le flux électrique constitue autre chose qu'un acte et qu'il exige une différence de tension, lorsqu'il a lieu dans un conducteur de section relativement infinie.

Laissant toujours l'une des extrémités du conducteur de

notre boussole en rapport avec le pôle + d'une pile dont nous pouvons faire varier l'énergie et dont le pôle — est en rapport avec un réservoir à zéro de tension, adaptons à l'autre extrémité un fil métallique de section très-réduite et de longueur constante, dont l'extrémité libre est aussi en rapport avec le réservoir à zéro de tension. Par cette construction même, la question est maintenant très-distincte de celles que nous avons examinées d'abord. Ici, le mouvement électrique aura à surmonter une résistance ; il produira un travail, et, à la quantité de mouvement employée à ce travail, il se substituera, par unité de temps, une quantité de chaleur équivalente qui deviendra libre dans toute l'étendue de notre fil. L'extrémité de ce dernier, qui est en rapport avec le réservoir à zéro, sera toujours, à un infiniment petit près, à zéro aussi. Sur toute l'étendue du conducteur de la boussole des tangentes et à l'autre extrémité du fil, les tensions, au contraire, croîtront avec chaque accroissement successif d'énergie de la pile.

Dans ces nouvelles conditions, la rapidité du flux ou la vitesse, que nous sommes convenus d'appeler l'*intensité* du courant, croîtra toujours, suivant la loi d'Ohm, proportionnellement aux différences de tension, mais la densité de l'électricité croîtra aussi comme les tensions.

La quantité de mouvement électrique croîtra donc, comme le produit de la densité, par l'intensité et par un facteur constant pour chaque espèce de fil. Mais l'intensité seule se traduit par la déclinaison de la boussole : elle est proportionnelle aux tangentes des angles de déviation. Il suit de là manifestement que les quantités réelles de mouvement électrique croîtront comme les *carrés des intensités,* et non pas simplement comme les *premières puissances* de celles-ci.

Les résultats des magnifiques expériences de M. Joule

prennent ainsi un caractère logique, naturel, nécessaire. Par ce fait même que les quantités de mouvement électrique varient comme les carrés des tangentes de la déclinaison, les quantités totales de chaleur développée devront procéder suivant la même loi.

Une expérience de Pouillet semble aller droit contre tout ce qui précède. Après avoir, avec son ingénieux appareil à roue dentée, constaté que, quand le courant électrique traverse le conducteur *seul* d'une boussole, les quantités d'électricité sont bien positivement proportionnelles aux tangentes des déclinaisons, Pouillet a substitué à sa roue un voltamètre, et, en faisant varier l'énergie de la pile, il a constaté que les quantités d'eau dissociées par heure croissent aussi comme les tangentes, c'est-à-dire comme les intensités. Mais, pour faire doubler, par exemple, le débit du voltamètre, il ne suffit pas de doubler la surface d'un même nombre d'éléments de pile : il faut, au contraire, augmenter le nombre de ces éléments, afin de faire croître la tension. D'un autre côté, il est en quelque sorte évident par soi-même qu'un même travail de dissociation chimique ne peut pas coûter plus ou moins de mouvement électrique (pas plus qu'il ne coûte plus ou moins de chaleur) selon qu'il s'opère vite ou lentement. Il semble donc que la boussole des tangentes, ou un voltamètre unique, ou tous deux réunis, mesurent correctement les quantités d'électricité; peu importe les variations de tension.

Disons-le de suite, telles ne sont les conséquences de l'expérience de Pouillet que parce qu'elle est en réalité incomplète. En tout premier lieu, si, dans cette expérience, on s'occupe aussi de la pile, on reconnaît promptement que la dépense de métal est plus grande lorsque le courant, donnant, par exemple, 30 degrés de déviation, traverse un voltamètre

que lorsqu'il ne passe que par le conducteur de la boussole; il est donc absolument insoutenable que la quantité de mouvement électrique soit la même dans un cas que dans l'autre. En second lieu, si, au lieu de s'occuper seulement de l'acte de dissociation chimique qui a lieu dans le voltamètre, on s'occupe aussi de la chaleur qu'y développe en même temps le flux électrique, on reconnaît tout aussi promptement que les quantités de chaleur développées dans l'unité de temps croissent tout autrement que les quantités d'eau dissociées, lorsqu'on augmente l'intensité du courant.

Or il est bien clair, dès lors, que c'est la somme du travail chimique et du travail représenté par la chaleur qui est et qui seule peut être proportionnelle à la dépense de la pile, à la quantité de mouvement électrique. La totalité de cette somme n'est donc point donnée par la boussole, dont les tangentes de déclinaison ne varient que comme le travail chimique seul.

Bien loin de contredire tout ce que nous avons vu s'établir pour ainsi dire de soi-même, quant à ce qui concerne la définition et la mesure des quantités de mouvement électrique, les expériences de Pouillet, complétées et bien interprétées, en sont une éclatante confirmation.

Le lecteur me pardonnera certainement les développements presque minutieux dans lesquels je viens d'entrer. Il m'eût été facile d'abréger considérablement, en traduisant mathématiquement les diverses propositions qui se sont successivement posées devant nous. Comme ces propositions, surtout avec les principes sur lesquels elles reposent, sont nécessairement antérieures à toute équation algébrique, comme quelques-unes même ne pouvaient être que tirées inductivement de l'expérience, j'ai cru mieux faire en me servant aussi clairement qu'il m'a été possible du langage

ordinaire pour faire ressortir la réalité physique des phénomènes. Bien que les raisonnements auxquels nous avons eu recours reposent, par une moitié au moins, sur des expériences connues depuis longtemps et admirablement correctes, mais imparfaitement interprétées jusqu'ici, le point de vue où nous nous sommes placés, et le seul désormais où l'on puisse se placer, est tellement opposé à tout ce qui avait été admis, que j'ai cru devoir rester physicien jusqu'au bout et que j'ai cherché, comme expérimentateur, à dissiper les derniers doutes qui pouvaient subsister dans notre esprit.

Je ne sais si les expériences que je vais relater ont déjà été exécutées par d'autres physiciens; quoi qu'il en puisse être, je ne me préoccupe nullement de la question de priorité, et je n'ai en vue que le but théorique à atteindre et à mettre en pleine lumière.

A. J'ai dit que, pour qu'un courant donnant une déviation constante D à la boussole, et réputé, par suite, de même grandeur, puisse traverser et dissocier les sels métalliques d'un nombre successivement croissant de vases à décomposition, il fallait qu'on augmentât en même temps la tension et la dépense de la pile, et c'est de là que nous avons conclu une première fois que le courant à déclinaison D, loin d'être de même grandeur, allait aussi en grandissant comme les effets qu'il produit. Si évidente que soit la justesse de cet énoncé, il était utile de la vérifier directement.

Je me suis servi pour cela d'une pile [1] au chromate de potasse formée de douze éléments, zinc et charbon, de $0^m,075$

---

[1] Cette pile, très-bien construite, appartient à l'École professionnelle de Mulhouse. M. A. Dollfus, président de la Commission de cette École, et M. Schneider, professeur de Physique, se sont empressés de mettre ce bel instrument à ma disposition. Je leur en témoigne ici ma reconnaissance.

de largeur et $0^m,18$ de hauteur, qu'une crémaillère permettait de faire plonger plus ou moins dans le bain (15 eau, 1 bichromate, 2 acide sulfurique). Le courant passait par le conducteur d'une boussole des tangentes et par un nombre variable de vases à décomposition, contenant tous une solution saturée aux trois quarts de sulfate cuivrique; l'électrode négative était une plaque de cuivre; l'électrode positive était en platine : je la décrirai plus loin. Cela posé, voici les résultats de deux expériences comparatives. Les éléments de la pile étant plongés complétement, et le courant traversant trois vases à décomposition, la boussole donne une déclinaison remarquablement constante de 33 degrés; en une demi-heure, il se dépose sur chaque cuivre des électrodes $1^{gr},55$ de métal d'un très-beau rose et fortement adhérent : soit, en tout, $4^{gr},65$. Le nombre des vases à décomposition étant réduit à un seul, il faut relever d'un peu plus de moitié les éléments; en d'autres termes, il faut réduire à moins de la moitié la surface immergée *pour ramener le courant à* 33 *degrés;* en une demi-heure, il se dépose alors $1^{gr},75$ sur le cuivre unique. La quantité totale de métal dissocié était donc réduite de $4^{gr},65$ à $1^{gr},75$, c'est-à-dire de 2,66 à 1, quoique la déclinaison de la boussole fût la même; mais la quantité de mouvement électrique était évidemment diminuée, puisque la surface de la pile était réduite.

Cette expérience est, à elle seule, une réfutation radicale de l'ancienne définition de la grandeur du mouvement électrique. Que dis-je! elle l'est jusque dans une erreur qu'elle semble présenter. Il semble en effet, à première vue, que nous eussions dû avoir $1^{gr},55$ sur notre électrode unique, comme nous l'avions trouvé sur chacune des trois. Remarquons cependant que, dans la construction habituelle des piles, des boussoles des tangentes, des vases à décomposition,

on a toujours des déperditions d'électricité : le courant ne passe jamais tout entier par les solutions à dissocier. Ces déperditions sont d'autant plus grandes que la tension électrique est plus forte. Lorsque nous forcions le courant à traverser trois vases, les déperditions étaient donc nécessairement plus grandes que quand il n'en traversait qu'un. De fait, en réduisant de 3 à 1 le nombre des vases à décomposition, nous ne réduisions donc pas de 3 à 1 les quantités de mouvement électrique; dès lors, nous devions trouver plus de $1^{gr},55$ sur notre électrode unique.

B. J'ai dit que, à mesure qu'on augmente le nombre de vases à décomposition, il faut, pour maintenir D_0 constant et pour obtenir, par conséquent, toujours la même quantité de métal dissocié par heure dans chaque vase, ajouter à la pile un nombre successif de couples x_0, x_1, x_2, ..., afin d'accroître la tension. Je n'ai pas précisé le nombre de couples représenté par x_0, par x_1, par x_2, ..., mais j'ai dit que les quantités de zinc dissous et de cuivre précipité (dans une pile Daniell en particulier) seraient les mêmes dans chaque nombre total x_0, x_1, x_2, ... de couples ajoutés, en toute hypothèse, sur le rapport qui pourra exister entre ces quantités et celles du métal dissocié par heure dans chaque vase.

Il y avait ici, comme on voit, un double problème, qu'un physicien, qui se fie plus à une pesée qu'aux raisonnements les plus justes en apparence, ne pouvait résoudre *a priori*. J'ai donc encore, en ce sens, cru devoir entreprendre une série d'expériences tout à fait *ad hoc* pour résoudre ce problème, et j'ai eu la satisfaction d'arriver à des résultats très-nets, après avoir eu, comme il arrive toujours, à vaincre bon nombre de difficultés imprévues.

La pile dont je me suis servi, et dont le nombre total de couples pouvait s'élever à dix, était une modification insigni-

fiante (et je ne dis pas : heureuse) de celle de Daniell [1]. Elle consistait en gobelets de zinc de $0^m,075$ de diamètre sur $0^m,14$ de hauteur, fortement amalgamés intérieurement, dans lesquels se plaçaient des vases cylindriques de terre poreuse, et concentriquement des cylindres de cuivre ouverts en bas et en haut et fendus de haut en bas. Les vases poreux étaient remplis d'une solution saturée de sulfate cuivrique; l'espace compris entre les zincs et les vases poreux était rempli d'une solution de chlorure sodique ($\frac{1}{4}$ en poids sur l'eau). Le courant donné par un plus ou moins grand nombre de ces couples passait par une boussole des tangentes et puis par des vases à décomposition, en nombre variable aussi, contenant une solution (au sixième) de sulfate cuivrique.

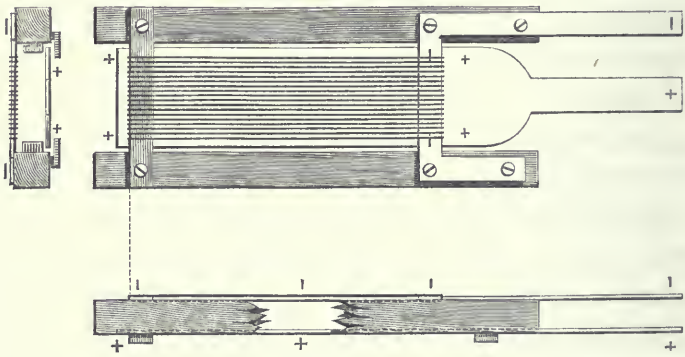
Les électrodes négatives étaient des plaques de cuivre de $0^m,05$ de largeur sur $0^m,12$ de hauteur. J'ai employé, pour les électrodes positives, tantôt le coke, tantôt le platine. Celles de coke étaient taillées en plaques bien dressées et égales à celles de cuivre, dont elles étaient séparées par un intervalle de $0^m,012$. Je crois devoir décrire les électrodes de platine que j'ai imaginées en vue d'économie. La vue et la coupe ci-jointes donnent une idée claire de leur disposition. Chacune était formée d'un cadre rectangulaire dont les deux grands côtés verticaux étaient des carrelets en bois dur de $0^m,015$ d'équarrissage sur $0^m,2$ de hauteur, dont le petit côté in-

---

[1] Les zincs de cette pile, d'ailleurs peu commodes à nettoyer, étaient indubitablement trop grands par rapport aux cuivres. J'ajoute cependant qu'une pile, construite à l'inverse de celle-ci, c'est-à-dire avec gobelets de cuivre et cylindres internes de zinc, m'a conduit à des résultats moins sûrs encore que ceux dont je vais parler. Je pense que certaines irrégularités que je ne suis pas parvenu à éviter dépendaient soit de l'impureté du zinc et du sulfate cuivrique, soit aussi de l'inégale épaisseur de mes vases poreux. Les expériences que je vais relater, si à mon insu elles n'ont été exécutées déjà par un autre physicien, mériteraient d'être reprises sous d'autres formes.

férieur était une lame de bois dur de $0^m,01$ de largeur et de $0^m,002$ d'épaisseur, fixée sur les règles de bois, et dont le petit côté supérieur, mis en rapport avec le pôle positif de la pile, était une lame de cuivre de même dimension que celle de bois. Autour de ces lames et de l'une à l'autre, se trouvait enroulé un fil de platine de $0^m,00025$ de diamètre sur 10 mètres de longueur; ce fil formait ainsi quarante tours, à $0^m,001$ de distance l'un de l'autre, et était par suite, à chaque tour, en *contact métallique* avec le cuivre.

Fig. 6



Je n'ai pas besoin de dire que la lame de cuivre supérieure n'atteignait jamais la surface du liquide dans lequel était plongée l'électrode. Un calcul aisé nous montre quelle est l'économie de platine résultant de cette disposition : une lame de platine ayant pour épaisseur le diamètre du fil de platine présente, à égalité de poids, au cuivre opposé une surface quatre fois moindre que le fil. Cette espèce d'électrode, d'ailleurs, fonctionne très-bien.

Ces électrodes, aux nombres successifs de une, deux, trois, quatre, étaient, comme je l'ai dit, plongées dans une solution de sulfate cuivrique saturée à moitié, et contenues dans des bo-

caux distincts ; les communications étaient établies entre elles à l'aide de lames de cuivre de $0^m,001$ d'épaisseur sur $0^m,015$ de largeur ; les communications avec la pile étaient établies à l'aide de fils de cuivre, d'ailleurs fort courts, de $0^m,003$ de diamètre. Le conducteur circulaire de la boussole des tangentes de $0^m,50$ de diamètre consistait en un fil de cuivre de $0^m,01$ de diamètre. Je ne donne ces détails que pour montrer que les résistances au courant, autres que celle du sel à dissocier, étaient négligeables.

Je ne pense pas qu'il soit utile en quoi que ce soit d'entrer dans des détails de chiffres quant à ces expériences. Je n'en donne que le résultat général :

1° Quel que fût le nombre des vases à décomposition, il y avait égalité parfaite entre les poids de cuivre précipités sur les lames négatives.

2° Quel que fût ce nombre et pourvu que la déviation de la boussole fût maintenue constante par une addition convenable de couples à la pile, le poids absolu de cuivre dissocié par heure restait le même dans chaque nouveau vase ajouté. Le courant donnant, par exemple, 10 degrés, il se déposait 1 gramme par heure sur chaque lame négative, qu'il y en eût une, deux, trois, quatre, etc.

3° Les poids de cuivre déposés sur chaque cylindre de cuivre de la pile, quel qu'en fût le nombre, étaient *presque* exactement égaux entre eux. Nous allons voir pourquoi je dois employer le mot restrictif *presque*.

4° Ces poids, pris un à un bien entendu, différaient toujours *en plus* de ceux qui se déposaient sur les électrodes prises une à une aussi. En voici je pense la raison :

Tandis que le cuivre dissocié par le courant dans les vases à décomposition était toujours très-pur, d'une belle teinte rose et d'une égalité parfaite, le dépôt qui se faisait sur les

cylindres de la pile variait presque toujours d'un couple à l'autre pour des raisons qu'il m'a été impossible d'apprécier : il n'avait que rarement l'aspect du cuivre dissocié au pôle négatif ; il était rugueux et noircissait à l'air ; ce n'était, en un mot, pas du métal pur. Or le poids précipité dans chaque couple de la pile s'approchait d'autant plus du poids précipité sur chaque électrode, qu'il avait plus l'aspect métallique et la couleur rose du cuivre, qu'il était en un mot formé de cuivre moins impur. On peut donc conclure que *probablement* la différence de poids que je signale n'existerait pas si le dépôt dans la pile était du cuivre pur comme sur les électrodes.

Je ne donne cet énoncé que comme *probablement* correct ; en voici les raisons : d'une part, lorsque les électrodes positives et négatives étaient formées les unes et les autres de lames de cuivre égales et parallèles, il y avait égalité presque parfaite entre les poids de cuivre déposés sur chaque cuivre de la pile et les poids de ce métal déposés sur chaque électrode ou enlevés à chaque électrode. Cette observation prouverait donc que les poids relatifs déposés dans la pile et sur les électrodes diffèrent réellement, selon que la pile exécute un *travail* chimique réel et *définitif* ou seulement un *acte*. D'autre part cependant, ayant construit une pile dont les gobelets étaient de cuivre et les cylindres internes de zinc et ayant déterminé la perte de poids de ceux-ci, au lieu de m'occuper de l'accroissement de poids des premiers, je trouvai que les résultats dépendaient du liquide excitateur où plongeaient les zincs. Lorsque ce liquide était de l'eau acidulée ($\ddot{S} + 100.\dot{H}$) ou de l'eau salée ($\frac{1}{4}$ de chlorure sodique), on avait toujours $\frac{395,70}{403,23}.z$ notablement plus grand que c, z étant la perte de poids de chaque zinc, et c l'accroissement de chaque électrode. Lorsque, au contraire, le liquide était une solution (au $\frac{1}{4}$) de chlorure am-

monique, on avait $\frac{395,70}{403,23} \cdot z$ sensiblement plus petit que c. Je pense donc que, pour arriver à des conclusions positives, il faudrait analyser les combinaisons liquides qui se forment dans la pile et qui peuvent, par suite, contribuer à augmenter ou à diminuer la quantité de mouvement électrique produit par la pile. Il faudrait surtout tenir compte des déperditions d'électricité qui s'opèrent dans les appareils, comme je l'ai déjà fait remarquer plus haut.

5° Lorsque, au lieu d'augmenter la pile pour chaque addition de nouveaux vases à décomposition, on laissait le nombre de couples invariables ou lorsqu'on le diminuait, la déviation de l'aiguille naturellement diminuait, et le poids du métal dissocié par unité de temps dans les vases à décomposition, tout comme le poids précipité dans chaque couple, diminuait aussi. Il arrivait un moment où la déviation devenait nulle et, par suite, où la dissociation s'arrêtait; dans ces conditions, le courant changeait même parfois de sens, mais jusqu'à cette limite l'égalité des poids dont je parle subsistait.

6° Lorsque le pôle positif où se rendait l'oxygène était en charbon (coke d'une pile Bunsen), ce charbon, si dur qu'il fût, se désagrégeait à la surface et donnait au bas du vase un dépôt noir; la solution du cuivre elle-même fonçait en couleur; je n'ai pu m'assurer si le gaz qui se dégageait était de l'oxygène ou de l'acide carbonique. C'est la considération de cet ensemble de phénomènes secondaires qui m'a porté à substituer le platine au charbon. Toutefois, les résultats généraux obtenus sont restés identiques.

Les expériences que je viens de résumer semblent encore nous conduire à une conséquence paradoxale du même ordre que celle que nous discutons dans tout ce paragraphe. Nous voyons en effet que, dans une pile formée de dix couples par

exemple, il se dépose cinq fois plus de cuivre, ou bien il se dissout cinq fois plus de zinc que dans une pile de deux couples; pour un même poids de métal dissocié, nous voyons que, dans celle de dix couples, il se précipite $10 \times 395,7$ de cuivre, ou bien il se dissout $10 \times 403,23$ de zinc, tandis que, dans celle de deux couples, nous ne trouvons que $2 \times 395,7$ de cuivre ou $2 \times 403,23$ de zinc, bien que ces piles, en agissant chacune sur un seul vase à décomposition, nous donnent toutes deux $395^{gr},7$ de cuivre. Il semble donc qu'il n'existe pas de relation entre la totalité du métal qui se précipite ou se dissout dans la pile et celui qui se dissocie sous l'action du courant.

Le principe de l'équivalence et de la *substituabilité* quantitative des forces nous permet de résoudre *a priori* ce paradoxe et de l'élucider.

C. Le courant électrique, remarquons-le en effet, n'est pas employé seulement à produire une dissociation chimique, mais il l'est aussi à produire de la chaleur. Lorsque nous portons le nombre de couples de la pile de deux à dix (par exemple), chaque gramme de cuivre dissocié dans le vase à décomposition en suppose un de précipité, dans le même temps, dans chaque couple de la pile (si c'est celle de Daniell); mais ce temps *diminue* à mesure que le nombre de couples *s'accroît :* il en résulte, d'après la loi bien connue de M. Joule, que non-seulement la quantité de chaleur développée dans l'unité de temps, mais que la quantité totale de chaleur développée dans tout l'appareil s'accroît avec le nombre des couples. Il en arrive encore absolument de même lorsque, laissant le nombre de couples de la pile constant (de dix par exemple), nous augmentons successivement le nombre des vases à décomposition. Dans ce cas, la déviation de la boussole des tangentes diminue à chaque addition d'un nouveau vase; pour un même

poids de cuivre précipité dans la pile, il se dissocie sans doute un poids successivement croissant de métal, par l'électrolyse; mais le temps nécessaire à cette dissociation s'accroît aussi successivement et, par conséquent, la quantité absolue de chaleur développée va en diminuant. Il arrive un moment où cette quantité atteint un *minimum* : il y a alors équilibre entre la puissance de décomposition du courant et la résistance de l'affinité chimique.

Nous voyons que notre paradoxe a disparu désormais.

J'ai dit que, si, dans l'interprétation de la belle expérience de Pouillet, on ne s'occupe pas seulement des poids d'eau dissociée par un courant dont on fait varier l'intensité, mais aussi de la chaleur développée dans le voltamètre, on reconnaît que cette expérience, loin d'infirmer, confirme au contraire pleinement nos diverses propositions. Il me suffira, pour mettre cette assertion hors de doute, de citer une seule paire d'expériences. Le voltamètre dont je me suis servi renfermait 1 litre d'eau aiguisée de potasse caustique. L'électrode négative était une lame de cuivre de $0^{m},12$ de hauteur sur $0^{m},05$ de largeur; l'électrode positive était une lame égale de fer (rendu, comme on sait, passif par l'alcali).

Dans une première expérience, les éléments de la pile au chromate ont été plongés à moitié; le courant très-régulier donnait 19°30′ à la boussole des tangentes. En $29^{m}5^{s}$, il s'est dégagé du voltamètre $0^{lit},9$ de mélange d'oxygène et d'hydrogène, et la température du voltamètre s'est élevée de 2°,55.

Dans une seconde expérience, les éléments de la pile ont été plongés complétement. Le courant s'est élevé à 34 degrés de déclinaison. En quinze minutes, il s'est dégagé un volume de mélange détonant exactement égal au précédent, à la même température, etc.; la température du liquide s'est élevée de 2°,75.

En ramenant par le calcul cette expérience à la durée de la première, on trouve : 1° que le courant de 34 degrés a donné un volume 1,94, celui qu'a donné le courant de 19°30′ étant 1 ; 2° que l'élévation de température a été de 5°,53 au lieu de 2°,55, soit dans le rapport de 2,18 à 1.

Je ne donne l'ensemble des chiffres précédents que sous forme de comparaison et non comme des valeurs absolues ; j'ajoute même fort modestement qu'en dépit des soins que j'ai donnés à ces expériences je n'en considère les résultats que comme des approximations. Mais, même en admettant ces réserves, on voit encore que, ainsi qu'on pouvait s'y attendre, la chaleur développée dans un voltamètre procède suivant une autre loi que le travail chimique lorsqu'on fait varier l'intensité du courant ; la grandeur du travail de dissociation chimique varie seule en raison directe de la grandeur de l'intensité.

Quant aux valeurs absolues des quantités de chaleur développées, à peine ai-je besoin de rappeler que, pour un courant de même intensité, elles dépendent nécessairement de la distance réciproque des électrodes, de la conductibilité du liquide, etc., etc., de la résistance, en un mot, opposée au flux électrique. Remarquons d'ailleurs, en outre, que cette quantité de chaleur ne saurait être la même lorsque l'un des corps dissociés passe à l'état de gaz que lorsqu'il se précipite à l'état de solide concret, ainsi qu'il en est, par exemple, pour l'hydrogène et un métal quelconque, cuivre, plomb, etc.

D. Je cite enfin une quatrième série d'expériences ; je les ai faites avec la pile au chromate dont j'ai parlé plus haut. J'ai déjà dit, dans le texte (p. 361) et en note, qu'il faut faire une distinction radicale entre une dissociation chimique proprement dite et définitive et le transport d'un métal d'un pôle à l'autre de la pile, le premier de ces phénomènes constituant

seul un travail et le second constituant un acte ou deux travaux égaux de signes contraires. L'expérience suivante, mieux encore que celle que j'ai déjà indiquée en note, met cette assertion hors de doute.

1° Dans une première expérience, le courant traverse trois vases à décomposition contenant une solution presque saturée de sulfate cuivrique. Les électrodes — sont trois lames de cuivre; les électrodes + sont celles de platine décrites plus haut. En trente-cinq minutes, il se dépose sur chaque électrode $1^{gr},3$ de cuivre dissocié. La déviation constante de la boussole est de 21 degrés; les zincs et les charbons de la pile sont plongés à $0^{m},04$ dans le bain.

2° Dans la seconde expérience, on substitue au platine des plaques de cuivre. Pour tenir le courant à D = 21 degrés, il ne faut plus plonger les zincs et les charbons qu'à $0^{m},02$ dans le bain. Il se dépose encore $1^{gr},3$ de cuivre dissocié sur les électrodes négatives.

Dans ce genre d'expériences (D) comme dans les premières (A), il était tout à fait inutile de peser les quantités de zinc dissoutes. Il est ici évident qu'avec un courant donnant D = const., ces quantités sont à chaque fois proportionnelles aux surfaces immergées. Elles étaient, au cas particulier, dans le rapport de 0,04 à 0,02, ou $\frac{2}{1} = 2$. Comme, avec mes électrodes, la conductibilité de la partie métallique (platine comme cuivre) était en quelque sorte indéfinie par rapport à celle du liquide, ce n'est point à la substitution des cuivres + aux platines + qu'on peut attribuer la réduction qu'il fallait faire subir à la surface de zinc immergée pour tenir D = 21 degrés. Cette réduction ne peut être due qu'à ce que dans le premier cas le courant exécutait un travail définitif, tandis que dans le second cas il ne donnait lieu qu'à un acte.

Les expériences que je viens de relater, absolument comme les magnifiques travaux bien antérieurs de MM. Joule, Favre et Silbermann, Lentz, etc., lorsqu'ils sont bien interprétés, confirment pleinement l'ensemble de propositions que nous avons vues se poser en quelque sorte d'elles-mêmes devant nous. Formulons-les encore une fois d'une façon précise.

I. La grandeur d'un courant électrique, la quantité de mouvement électrique qui, dans l'unité de temps, s'effectue par la section d'un conducteur, est un produit de la *densité électrique* par la rapidité du flux, à laquelle nous sommes convenus de laisser le nom d'*intensité*.

II. L'intensité d'un courant est déterminée exclusivement par la différence des tensions électriques d'un point à un autre du circuit.

III. La densité électrique est directement proportionnelle à la tension totale en chaque point du circuit.

La tension est donc, par rapport à l'électricité, ce qu'est la température par rapport à la chaleur, et nous pouvons, sous la forme la plus logique, l'appeler la *température électrique* de chaque point d'un courant.

IV. L'intensité seule se manifestant par la déclinaison magnétique et, toutes choses égales, la valeur de la déclinaison due à un courant étant absolument indépendante de la tension (ou de la température électrique), il s'ensuit immédiatement que la quantité réelle de mouvement électrique n'est mesurée par la boussole que quand il a lieu dans un conducteur relativement parfait, dont l'une des extrémités est à zéro de tension.

V. Dans tous les autres cas, la mesure n'est plus que relative. Si, par exemple, l'une des extrémités de la boussole des tangentes (dont le conducteur est relativement parfait) est tenue à des tensions 1, 2, 3, 4,..., un même excès très-petit de

tension à l'autre extrémité donnera toujours la même déclinaison. Si cet excès double, triple, quadruple, nous saurons que la quantité de mouvement électrique double, triple, quadruple aussi ; mais nous n'en aurons plus la mesure absolue, puisque, *a priori*, nous ne connaissons pas la tension en chaque cas.

VI. La quantité de mouvement électrique qui traverse un circuit n'est pas plus, généralement parlant, une constante sur tout son trajet que la quantité de chaleur qui passe d'un corps à un autre et qui en change la température. Si le flux électrique opère un travail d'espèce quelconque sur son trajet, la quantité de mouvement électrique diminue proportionnellement à ce travail, absolument comme diminue dans le même cas la quantité de chaleur que nous ajoutons à un corps.

La loi d'Ohm ne peut donc s'appliquer généralement qu'à l'intensité du mouvement électrique et non à sa quantité. En ce sens limité, cette loi a été mise depuis longtemps à l'abri de toute objection par l'expérience.

VII. Les expériences de Pouillet nous apprennent que les quantités d'eau (ou de n'importe quel corps) dissociées par unité de temps varient proportionnellement à l'intensité du courant électrique. Comme, d'un autre côté, une même quantité d'eau dissociée coûte *nécessairement* toujours une même quantité de mouvement électrique, il s'ensuit que c'est sur la tension, sur la température électrique, que porte directement la diminution de la quantité de mouvement électrique. Le nombre de voltamètres (ou de vases à décomposition) que peut traverser un courant de même intensité est donc en proportion directe de la tension absolue dont nous disposons.

VIII. La loi de Faraday nous apprend que les poids des métaux dissociés dans une suite de vases à décomposition sont

entre eux comme les poids atomiques. Il s'ensuit que la chute de température électrique est proportionnelle au nombre des atomes dissociés et non à leur espèce.

IX. Si aux vases à décomposition chimique nous substituons un conducteur de section constante, par exemple, dont la résistance variable et proportionnelle à la longueur soit L, la longueur que pourra parcourir un courant de *même intensité* sera encore proportionnelle à la tension dont nous disposons. Mais, comme ici la résistance opposée au mouvement électrique est nécessairement proportionnelle aux quantités de ce mouvement, il en résulte que, quand nous doublons, par exemple, l'intensité, nous doublons aussi la tension (celle de l'une des extrémités du conducteur étant toujours zéro), et par conséquent nous quadruplons la quantité d'énergie électrique consommée et de chaleur développée (loi de Joule).

En partant des diverses propositions précédentes, nous faisons tomber une à une les difficultés, les apparences paradoxales, les impossibilités qu'autrement nous rencontrons à chaque pas. Pour ne prendre qu'un exemple, nous voyons que le paradoxe de l'électrolyse, signalé par Daniell, cesse de mériter ce nom. Qu'un courant donnant une déviation D = const. à la boussole des tangentes puisse dissocier indifféremment un seul équivalent d'eau, ou en même temps un équivalent de sulfate sodique et un équivalent de chlorure plombique, cela est maintenant tout naturel. Pour tenir D constant, alors que nous triplons le nombre de dissociations chimiques à opérer, nous sommes obligés d'augmenter l'énergie de la pile, de tripler la quantité de mouvement électrique dépensé. Le principe de l'équivalence des forces serait complétement en défaut s'il en était autrement.

L'ensemble de ces propositions établit une remarquable

analogie entre les lois générales qui régissent les phénomènes thermiques et celles qui régissent les phénomènes électriques. Je n'ai pas besoin de faire remarquer qu'il demeure correct en toute hypothèse sur la nature de l'électricité ; il est absolument indépendant d'une hypothèse quelconque. Pour plus de clarté dans l'exposition, j'ai toujours supposé l'une des extrémités du circuit électrique, quelconque d'ailleurs, et le pôle — de la pile, en rapport avec le sol. Il est visible que cette supposition est inutile et que nous pouvons, sans rien changer du tout aux choses, réunir les deux pôles de la pile par notre circuit : la seule différence qui résultera de là, c'est qu'il y aura aux extrémités des charges électriques de signes contraires.

§ V.

Examen de quelques difficultés que présente l'interprétation des phénomènes de dissociation.

Dans l'immense majorité des cas, c'est pendant l'acte de la combinaison chimique, pendant l'*association* de deux ou plusieurs éléments, qu'il se développe de la chaleur ; et l'acte de dissociation chimique, de quelque manière qu'il s'opère, coûte une quantité de chaleur précisément égale à celle qu'avait développée la combinaison.

Cette règle, générale, disons presque universelle, subit pourtant quelques exceptions dont l'examen ne saurait être passé sous silence. L'eau oxygénée, l'oxyde azotique (peroxyde d'azote), le chlorure, l'iodure, le bromure d'azote, etc., dégagent des quantités de chaleur considérables, non pas du tout en se formant, mais bien au contraire en se dissociant, et par conséquent coûtent ces mêmes quantités de chaleur en se formant.

Selon les idées que l'on se fait en général de la combinaison chimique, cet acte a pour conséquence une diminution de la distance moyenne qui existe entre les centres de gravité des atomes différents. Dans cet ordre d'idées, l'origine de la chaleur de combinaison est à peu près la même que celle de la chaleur à laquelle donne lieu, par exemple, la compression ou la diminution de volume d'un gaz sous l'action d'un effort externe. Lorsque, par exemple, un mélange formé de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène, ou de volumes égaux d'hydrogène et de chlore, éprouve la combinaison chimique, on peut concevoir que les atomes de l'hydrogène et de l'oxygène, de l'hydrogène et du chlore, se rapprochent considérablement, bien que la distance moyenne des centres de gravité des systèmes de molécules (OH^2), (ClH) reste la même ; et c'est à ce rapprochement, analogue à celui que produit une diminution du volume, que serait due la chaleur produite. En toute hypothèse sur la nature du calorique, le développement de chaleur qui est la conséquence de ces actes chimiques relèverait en un mot du travail qui s'opère pendant ce changement de distance moyenne des atomes hétérogènes.

L'explosion que sont capables de produire certains composés chimiques (poudre-coton, fulminate argentique ou mercurique, nitroglycérine, nitropicrate de potasse, etc.) et pendant laquelle il y a non diminution, mais augmentation considérable et instantanée de volume, cette explosion, disons-nous, ne constitue pas une exception à l'interprétation généralement admise. Il se produit en effet, par la détonation des divers corps que je cite entre parenthèses, des combinaisons plus stables (acide carbonique, vapeur d'eau, etc.) que celles que constituait le corps primitif, de sorte que, en dépit de l'accroissement de volume (définitif ou temporaire) de la

masse, il peut pourtant y avoir une diminution considérable de distance entre certains atomes, et la chaleur développée par l'une des combinaisons nouvelles qui se forment par l'explosion peut être plus grande que la chaleur absorbée par suite de l'accroissement apparent du volume total.

Il n'en est plus du tout ainsi, du moins en apparence, en ce qui concerne la détonation du chlorure d'azote, de l'eau oxygénée, etc. Pendant la formidable explosion que produit le premier de ces liquides, il y a dissociation complète du chlore et de l'azote, le volume total passe de 1 à 1000 au plus, et il se produit pourtant un développement de chaleur considérable (H. Sainte-Claire Deville).

Tout l'ensemble du phénomène, en un mot, semble en pleine contradiction avec l'interprétation généralement admise sur l'origine de la chaleur des combinaisons, et se présente incontestablement à nous sous forme d'énigme.

Il se peut cependant que la difficulté principale ici repose sur l'ignorance où nous sommes encore quant à la constitution réelle des corps simples eux-mêmes. Les découvertes récentes qui ont été faites concernant les diverses formes que peut affecter un même corps (phosphore ordinaire et amorphe, soufre ordinaire et sirupeux, oxygène et ozone) nous montrent seulement qu'en ce sens la science est encore dans l'enfance.

Remarquons que les divers composés si instables que j'ai cités sont précisément constitués par ces éléments chimiques susceptibles des modifications allotropiques que nous signalons. Dans l'eau oxygénée par exemple, le second équivalent d'oxygène se trouve sous une forme autre que celle qu'affecte l'oxygène à l'état ordinaire : c'est du moins, je crois, ce qui est admis par la plupart des chimistes. Le chlore sec qu'on expose à l'action directe de la lumière solaire devient apte

par là à se combiner lentement avec l'hydrogène dans l'obscurité la plus complète ([1]); le chlore est donc, comme l'oxygène, susceptible de modifications importantes dans sa constitution moléculaire. En ce qui concerne l'azote, il suffit de se rappeler la remarquable discussion à laquelle Berzélius l'a soumis, pour reconnaître qu'il rentre encore très-probablement dans la catégorie des corps susceptibles d'affecter diverses formes allotropiques. Le grand chimiste suédois a, en effet, pendant quelque temps considéré l'azote comme un corps composé (*nitricum* et oxygène). Il se peut, en un mot, que dans ces cas, pour le moment énigmatiques, où nous croyons qu'il y a écartement des atomes, il y ait, au contraire, diminution considérable des distances des centres de gravité des atomes semblables de certains groupes, et qu'ainsi ce qui nous apparaît aujourd'hui comme une contradiction inexplicable rentre, au contraire, dans la règle générale.

Bien que la Science se soit, dans ces dernières années, enrichie de nombreux et beaux travaux quant à l'étude de la chaleur développée par les combinaisons et par les décompositions chimiques, il n'en est pas moins vrai que cette étude demande encore à être étendue considérablement et complétée en bien des sens avant que nous puissions arriver à des interprétations réellement correctes sur l'ensemble des phénomènes. La discussion à laquelle nous avons soumis les nombres trouvés pour les quantités de chaleur développée par la combustion, etc., semble montrer qu'entre les poids atomiques et ces quantités de chaleur il n'existe pas de relation déterminée et générale. Une telle conclusion, cependant, me paraît aller droit contre toutes les probabilités, et

---

([1]) Ce fait, qui a été contesté à l'origine, a été, si je ne me trompe complétement, confirmé depuis.

une relation comme celle dont il est question paraît, au contraire, constituer presque une nécessité première; mais ce qui est en tous cas certain, c'est que cette loi, dont l'existence ne peut faire de doute, est tout au moins troublée profondément par suite de circonstances soit inconnues, soit du moins vaguement entrevues, et à étudier, par conséquent, sous tous les rapports.

La grande loi de Dulong et Petit, que nous avons rectifiée et rendue absolument rigoureuse en y substituant K (capacité calorifique absolue) à c_v (capacité vulgaire), a été fondée tout naturellement, comme on sait, en faisant les produits $c_v a_m$ pour les divers corps simples ou composés connus. Ce produit a pour vraie forme

$$c_v\, a_m = \left(a_m \mathrm{K} + \frac{\mathrm{AH}}{t_1 - t_0}\right),$$

équation dans laquelle AH exprime le travail interne opéré par suite de l'élévation de température $(t_1 > t_0) - t_0$ dans un poids du corps représenté par a_m. Nous avons vu que la valeur de AH, dans la plupart des corps solides ou liquides, dépasse, et parfois notablement, celle même de $a_m \mathrm{K}(t_1 - t_0)$, et comme, malgré cela, les produits complexes $c_v a_m$ diffèrent peu entre eux, assez peu pour que l'existence de la loi universelle $a\mathrm{K} =$ const. reste évidente, il s'ensuit, ainsi que je l'ai fait remarquer déjà, que le travail interne H est lui-même une fonction du poids atomique, mais une fonction troublée dans son énoncé numérique par des circonstances spécifiques : cohésion plus ou moins grande d'un même corps, température à laquelle on opère, etc., etc.

Il est plus que probable que la loi qui relie les poids atomiques des corps et la quantité de chaleur qui se développe pendant leur combinaison se trouve à peu près dans le même

cas que celle qui relie AH et a_m. Elle constitue, je le répète, une loi troublée, et l'étude des causes de perturbation, à peine ébauchée jusqu'ici, conduira certainement à une connaissance plus nette et plus rigoureuse du phénomène de l'association et de la dissociation chimique lui-même.

§ VI.

Desiderata théoriques et expérimentaux de la Physique moléculaire. Parallèle entre l'Astronomie et la Physique. Avenir de la Physique moléculaire.

Nous avons vu à plusieurs reprises déjà, et notamment au § I, que l'une des raisons principales pour lesquelles la loi $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$, et beaucoup d'autres lois de la Physique d'ailleurs aussi, ne peuvent donner, pour le moment, que des approximations, c'est l'hétérogénéité du terme R désignant la somme des attractions internes des corps. Cette raison, qui repose sur la nature même des choses, n'est point la seule. Il en est d'autres très-nombreuses qui dérivent de l'insuffisance d'exactitude de certaines valeurs plus ou moins expérimentales qui entrent comme facteurs dans les équations. Ainsi, par exemple, dans l'équation générale

$$P + R = (P_0 + R_0)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{V_0 - \Psi}{V - \Psi}\right) = (P_0 + R_0)\left(\frac{T}{T_0}\right)\left(\frac{\Upsilon_0}{\upsilon}\right),$$

tout comme dans l'équation relative aux gaz et aux vapeurs

$$P = (P_0 + R_0)\left(\frac{T}{T_0}\right)\frac{\Upsilon_0}{\upsilon} - R_0\left(\frac{\Upsilon_0}{\upsilon}\right)^{1 + \frac{(P_0 + R_0)\Upsilon_0}{\varepsilon K T_0}},$$

nous avons divers termes (Ψ, V_0, R_0, K,...) dont la détermi-

nation suppose l'intervention directe ou indirecte de l'expérience et devient d'autant moins approximative que les données expérimentales laissent elles-mêmes plus à désirer quant à l'exactitude. Si le lecteur se reporte aux méthodes qui conduisent aux valeurs de R_0 et Ψ, par exemple, il remarquera, en effet, que des fautes expérimentales, même légères, qui peuvent avoir été commises quant à la détermination de deux valeurs successives de v, w, r, q, c_v, répondent à deux températures T_0 et T_1 et à deux pressions P_0 et P_1 et conduisent à des fautes décuples, centuples même, quant aux valeurs dérivées de R_0, Ψ, et qu'il en est de même des conséquences des erreurs qu'on peut commettre quant à K.

L'immense intérêt scientifique que présente ainsi la détermination exacte des constantes spécifiques qui entrent dans l'équation $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ou $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ ne saurait échapper à personne. Nous disons que l'une des causes essentielles d'inexactitude de ces équations, c'est la non-homogénéité, c'est la nature complexe de R qui, quant aux liquides et aux solides, affecte des valeurs très-grandes. Il s'ensuit évidemment que, si nous supposons rigoureux tous les facteurs expérimentaux qui y entrent, l'étendue des fautes données par $\left(\frac{\Theta}{T}\right)$ ou $\left(\frac{\Theta}{T}, \omega\right)$ nous conduira à connaître aussi le degré de non-homogénéité de R, à connaître finalement le nombre et l'intensité des forces diverses qui agissent dans un corps.

J'ai dit : l'immense intérêt que présente la détermination exacte des constantes spécifiques... Cela nous amène tout naturellement à examiner quel est le degré d'exactitude que pourra atteindre cette détermination et, sous une forme beaucoup plus générale, quelles sont les limites d'approximation que nous donnent les expériences de Physique les mieux faites ;

et à examiner aussi par contre-coup quelles sont les limites de l'approximation que nous devons exiger quant aux valeurs numériques successives fournies par une équation, pour pouvoir dire si elle repose ou non sur une loi naturelle proprement dite.

Un parallèle fait entre deux sciences qui paraissent absolument étrangères l'une à l'autre, et qui pourtant en réalité ont la plus grande analogie quant aux buts poursuivis, fera le mieux saisir la question dans son ensemble. L'Astronomie est en plus d'un point comparable à la Physique moléculaire : ce que la première poursuit dans l'infiniment grand, l'autre le scrute dans l'infiniment petit. On a, je le sais, à plusieurs reprise, abusé étrangement de cette comparaison ; on a dit, par exemple, que, dans les corps que nous considérons comme absolument invariables dans leurs parties internes, les particules, en réalité, sont peut-être autant de mondes qui se meuvent harmonieusement les uns autour des autres ; on a dit que l'imperfection seule de nos sens nous empêche de voir la ressemblance, l'identité des deux ordres d'univers, l'un infiniment grand, l'autre infiniment petit. En laissant de pareilles assertions pour ce qu'elles sont, pour des rêveries qui n'ont pas même le mérite d'être toujours poétiques, il faut cependant reconnaître qu'elles sont de fait l'expression, mal raisonnée, arbitraire et surtout hyperbolique, d'une grande vérité scientifique. Les parties matérielles des corps, que nous croyons être en contact immédiat entre elles-mêmes, ne le sont pas effectivement ; elles sont mises en rapport par des forces (quelles qu'elles soient) et ces rapports sont expressibles en lois mathématiques. Ce serait, disons cela a été, une erreur considérable que de croire que ces forces et que les rapports qu'elles établissent soient autres pour deux points matériels, selon qu'ils sont *pour nous* séparés par un intervalle insensible

ou par un intervalle indéfiniment grand. Que, parmi les explications figuratives qu'aujourd'hui quelques personnes ont la prétention de donner de l'attraction universelle, le lecteur choisisse celle qui lui plaira, ou que, procédant beaucoup plus sagement, il se tienne en dehors de toutes les hypothèses, un fait doit demeurer évident : c'est que les rapports dynamiques des corps célestes entre eux, c'est que, par exemple, l'attraction d'une planète et du soleil résulte d'une relation existant, non entre ces deux sphéroïdes comme totalités, mais entre chaque atome de l'un et chacun des atomes de l'autre. Mais, dès lors, cette relation ne se borne pas aux atomes des deux corps pour nous distincts dans l'espace : elle existe entre tous les atomes composant un même corps céleste, entre tous les atomes formant chacun des fragments détachés de ce corps. Nous n'avons aucune raison plausible pour admettre qu'il n'en soit pas ainsi de toutes les autres espèces de relations (électriques, calorifiques...); que dis-je ! l'ensemble des faits nous prouve qu'il en est au contraire identiquement de même de ces relations, à quelque explication figurative qu'on veuille s'arrêter ou qu'ici encore on se tienne sagement en dehors de toute hypothèse.

En un mot et tout bien pesé, nos deux sciences, l'Astronomie et la Physique moléculaire, diffèrent par la grandeur, par l'étendue des objets qu'elles étudient, mais non pas par la nature de ces objets. Comparons donc les ressources mathématiques et expérimentales dont elles disposent, afin d'entrevoir ce que nous pouvons espérer quant à l'avenir de la seconde de ces sciences.

Si grandes qu'aient été les difficultés vaincues par les analystes dans l'étude des perturbations des divers corps de notre système solaire, on peut dire que ces difficultés ont été, en un sens, diminuées, que leur solution a été rendue possible par

la structure même de ce système. Le célèbre problème des trois corps, qui a pour objet, comme on sait, de déterminer la forme des mouvements de trois (au moins) sphéroïdes, libres de se mouvoir en tous sens, s'attirant selon la loi newtonienne et égaux ou du moins comparables en masse, ce problème, dis-je, attend encore sa solution générale et complète, et l'on peut même prévoir qu'il ne la recevra que si, par une inspiration du génie, un analyste vient à découvrir une méthode de mise en équation tout à fait différente de celles, pourtant si puissantes et si fécondes en grands résultats, qu'on a employées jusqu'ici. Par la constitution de notre système solaire, la solution de ce problème est heureusement devenue inutile. Dans notre monde planétaire, en effet, la masse du corps central est si immensément supérieure à celle des sphéroïdes qu'il commande, que l'action réciproque de ceux-ci, et par suite que les perturbations qu'elle détermine sont elles-mêmes extrêmement petites relativement aux mouvements dus au Soleil. On a pu, dans l'analyse, isoler les unes des autres les actions que chacune des planètes exerce sur l'une quelconque d'entre elles et procéder comme si chacune de ces actions existait seule. Je n'apprendrai rien à aucun de mes lecteurs en parlant des magnifiques résultats qui ont été obtenus ainsi et de l'approximation illimitée à laquelle a conduit cette méthode.

Par suite d'une circonstance, pour ainsi dire matérielle, des plus heureuses aussi pour les progrès de la Mécanique céleste, l'Astronomie d'observation (pour ne pas dire expérimentale) a toujours pu se tenir à la hauteur de l'Astronomie mathématique et lui fournir des éléments numériques d'une rigueur presque illimitée. L'astronome observateur n'a à relever que deux espèces de mesure : celle du temps et celle des angles. La précision des instruments appropriés à ces deux genres de

mesure est aujourd'hui portée à un tel degré que l'observateur est en quelque sorte devenu inférieur aux moyens dont il dispose, et qu'il est toujours obligé de s'étudier tout d'abord lui-même, d'évaluer l'étendue des erreurs personnelles inévitables qu'il commet en se servant de ses instruments. Une irrégularité d'un millionième sur la durée du jour sidéral, une erreur d'un cinq-millionième sur la mesure de la circonférence serait considérée comme très-grave à titre de critique des instruments appropriés à ces mesures : je prends ces exemples au hasard, et entre mille.

Si de l'infiniment grand nous descendons maintenant à l'infiniment petit, si de l'Astronomie nous passons à la Physique moléculaire, nous aboutissons à un parallèle qui, au premier abord, est certainement décourageant.

En tout premier lieu, les recherches de l'analyste ne sont pas favorisées, et bien loin de là, par la constitution des corps, comme elles le sont par la structure des mondes. Le problème des trois corps se présente ici centuplé en difficulté par la nature même des choses. Que l'on admette que les parties matérielles des corps sont en repos ou qu'elles sont en un incessant état de mouvement, que l'on fasse de la structure des corps en général un problème de Statique ou un problème de Dynamique, que l'on explique l'attraction comme on voudra, il ne peut être douteux pour personne que tous les phénomènes internes des corps, de quelque espèce qu'ils soient, ne dérivent des attractions réciproques des atomes constituants considérés isolément les uns par rapport aux autres. Tous ces phénomènes peuvent certainement être rapportés, comme les phénomènes célestes, à une loi d'attraction de la forme

$$i = \mathrm{l}_0 \varphi \left(\frac{\mathrm{D}}{d}\right),$$

dans laquelle D et d désignent les distances des centres de gravité de deux atomes et I_0 l'intensité de l'attraction rapportée à la distance D. Nous avons reconnu qu'il existe probablement plusieurs espèces de forces spécifiquement distinctes; nous avons reconnu, entre autres, que l'affinité chimique, qui ne s'adresse qu'à des atomes dissemblables (au moins en apparence), ne saurait être confondue avec l'attraction dite *moléculaire*, qui s'adresse aux atomes semblables et dissemblables indifféremment. De plus, nous sommes dans l'ignorance la plus radicale, et nous le serons sans doute toujours, sur ce qui concerne la forme de l'atome; nous ne savons pas si l'attraction peut être rapportée aux centres de gravité ou aux centres de figure, ou si elle est périphérique : nous touchons ici à un problème comme celui qui concerne les modifications qu'apporte la non-sphéricité des corps planétaires à leurs mouvements dans l'espace.

En un mot, la loi

$$i = I_0 \varphi \left(\frac{D}{d}\right),$$

simple et rigoureuse pour chaque paire d'atomes pris isolément et suffisamment éloignés l'un de l'autre, et pour chaque espèce de forces prises aussi isolément, se complique étrangement lorsqu'on rentre dans la réalité, lorsqu'on cherche à tenir compte de l'action de tous les atomes d'un corps sur l'un d'eux en particulier.

Mais, si même avec beaucoup de savants de notre époque on veut ramener tous les phénomènes à une force unique procédant en raison inverse du carré des distances et si, de plus, on considère les atomes comme des points géométriques, la difficulté analytique n'est pas éliminée, il s'en faut bien. Qu'on voie ici en jeu une question de Dynamique ou seule-

ment une question de Statique, ou, ce qui est beaucoup plus correct, qu'on y voie les deux à la fois, le problème des trois corps subsiste, je le répète, dans toute sa plénitude, et est porté à un degré de difficulté centuple de ce qu'il est par rapport à la Dynamique céleste. Aussi, malgré le talent et les efforts louables de quelques analystes qui ont travaillé dans ce sens, on peut dire qu'on n'a abouti qu'à des résultats, très-remarquables sans doute comme difficultés mathématiques vaincues, mais absolument sans valeur dans l'application à la réalité physique.

De la complication de tous les phénomènes internes des corps, de la difficulté que nous avons éprouvée jusqu'ici à débrouiller, à isoler par l'analyse les causes diverses qui concourent à ces phénomènes et les rendent complexes, il résulte qu'aucune des lois de la Physique moléculaire ne peut nous apparaître comme exacte, nous apparaître comme autre chose qu'une simple approximation. Et cela est vrai non-seulement des lois dans lesquelles figurent plus ou moins ouvertement des termes, tels que Ψ, v, R, ..., concernant l'existence et les propriétés de l'atome même, mais encore celles qui semblent le plus complétement dégagées de toute hypothèse en ce sens.

Ainsi, lorsqu'on y regarde de près, les relations

$$t = \varphi(v, p)$$
$$U = \varphi'(v, p),$$

que tous les auteurs des Traités de Thermodynamique donnent *a priori* comme évidentes, comme inattaquables, reposent théoriquement et physiquement sur une supposition gratuite. Théoriquement, rien au monde ne nous autorise à dire que la température d'un corps, ou que la somme U ne puisse éprouver une variation quelconque sans que le volume appa-

rent v ou la pression p ne varient soit simultanément, soit au moins l'un ou l'autre. Physiquement, c'est une assertion gratuite. L'eau, par exemple, a son maximum de densité à 4 degrés environ : au-dessus et au-dessous de 4 degrés, elle se dilate. Ce phénomène peut-il être représenté par une courbe continue, ou doit-il l'être par deux courbes, réunies par une ligne droite tangente, si courte qu'on voudra d'ailleurs? Et n'existe-t-il pas un certain volume maximum qui reste constant pendant une très-petite variation de température? C'est ce que personne n'a vérifié jusqu'ici et ce que personne ne peut décider *a priori*. Il serait facile de multiplier les exemples de cette nature : un seul suffit.

Si maintenant de la Physique analytique nous passons à la Physique expérimentale, nous aboutissons à des conclusions absolument de la même espèce que les précédentes. En tout ce qui concerne l'étude des phénomènes internes des corps (phénomènes thermodynamiques ou électrodynamiques), il s'en faut bien qu'à l'horizon le plus lointain dans l'avenir nous puissions entrevoir quelque chose qui ressemble à l'exactitude des observations astronomiques. Le physicien n'en est pas encore arrivé à avoir à tenir compte de l'erreur personnelle. Nous sommes obligés de substituer le mot *approximation* à celui d'*exactitude*, et la question est seulement de savoir quel est le degré de cette approximation. Dans l'état présent des choses, la concordance de deux expériences, faites absolument dans les mêmes conditions en apparence, dépasse rarement un millième et s'abaisse parfois au cinquantième du nombre répondant à la vraie valeur cherchée.

Plusieurs causes concourent pour réduire ainsi à l'état d'approximations relativement grossières les données de nos expériences :

1° En premier lieu, l'irrégularité des phénomènes observés,

ou, pour mieux dire, la difficulté qui existe pour nous de rétablir, à plusieurs reprises, rigoureusement les mêmes conditions dans la production d'un phénomène. Pour bien faire saisir ce côté de la question, il me suffira de rappeler, comme exemple entre mille, à quelles minimes circonstances sont dues des différences souvent considérables dans la manière dont a lieu l'ébullition d'un liquide, la fusion d'un solide, etc., etc.

2° En second lieu, les corrections que, par suite de la nature des phénomènes, nous sommes obligés de faire subir aux résultats bruts des expériences ; telles sont, comme exemple aussi entre mille, celles que nécessitent les pertes de chaleur par rayonnement, par conductibilité dans n'importe quelle expérience calorimétrique. Le physicien peut ici, par de bonnes dispositions et par une bonne méthode d'observation, réduire considérablement ces corrections; mais il ne peut jamais les annuler complétement, pas plus qu'il ne peut rendre absolument rigoureuse leur évaluation elle-même.

3° Enfin, en troisième lieu, l'imperfection relative de nos instruments. Pour le faire comprendre, il me suffira de citer le plus élémentaire de tous : le thermomètre. Nous disposons de deux genres de thermomètres, ceux à liquide, ceux à mercure surtout, et ceux à gaz, à air atmosphérique. Ces derniers, bien exécutés et bien employés, peuvent donner le cinquantième de degré; mais c'est là certainement la limite supérieure, et je n'ai pas besoin de dire ce qu'il faut de soins et de précautions minutieuses pour qu'on puisse compter sur la fraction limite dont je parle. Quant au thermomètre le plus usuel, celui à mercure, je n'apprendrai rien à mes lecteurs en disant qu'il devient d'autant plus perfide qu'on veut le rendre plus délicat. Le vingtième de degré est certainement la plus petite fraction de l'unité qu'on puisse en obtenir; et

j'ajoute qu'un pareil thermomètre, très-bien construit et divisé en vingtièmes de degré, peut, par un ensemble de circonstances défavorables, conduire à des fautes d'un demi-degré, sans que l'observateur en soit averti autrement que par la bizarrerie ou l'impossibilité évidente des résultats finaux.

Si l'on remarque maintenant que les trois espèces de causes d'erreur que je signale peuvent conspirer dans le même sens, et si l'on remarque de plus que la plupart de nos expériences de Physique sont complexes, qu'elles comprennent fort souvent à la fois diverses espèces de mesures, calorimétriques et dynamométriques, qui par elles-mêmes sont déjà complexes, nous n'avons plus en aucune façon lieu d'être surpris de l'infériorité relative des expériences de Physique, lorsqu'on les met en parallèle avec les observations astronomiques. L'astronome, il est vrai, ne peut faire que des observations : il faut qu'il attende patiemment les phénomènes. Le physicien, au contraire, fait des expériences : il provoque à volonté les phénomènes et peut les faire se répéter indéfiniment de manière à en tirer une moyenne; mais, dans cette faculté même, nous trouvons une nouvelle source d'erreurs que de très-bons esprits n'ont pas toujours su apprécier à sa valeur. Quelque méthode que nous suivions pour prendre la moyenne d'une série de nombres expérimentaux supposés d'ailleurs convenablement corrigés, il est évident par soi-même que cette moyenne ne peut s'approcher de la valeur correcte cherchée qu'à une condition formelle et *sine qua non*, à savoir que nous ayons éliminé de nos expériences toutes les causes d'erreurs qui ne sont pas de nature à se compenser, et que par conséquent nous n'ayons affaire qu'à des fautes alternativement négatives et positives. Hors de là, toute recherche de moyenne est illusoire. Or, de quelque manière que nous nous

y prenions, à quelque discussion sévère que nous soumettions nos méthodes et nos appareils avant de commencer les expériences, jamais nous ne sommes certains d'avoir réellement et radicalement opéré l'élimination indiquée. En partant de ce principe, dont la validité est évidente, et en y regardant de près, nous demeurons convaincus que, dans trois cas au moins sur quatre, la moyenne d'une série de nombres expérimentaux, loin de converger vers la valeur correcte cherchée, s'en éloigne au contraire. Dans cette série, il se trouve presque toujours un nombre qui s'approche beaucoup plus de la vraie valeur cherchée que ne le fait la moyenne : le bon sens et le tact du physicien, l'habitude qu'il acquiert de *jauger* le degré de confiance plus ou moins grande que mérite telle expérience par rapport à telle autre du même genre, peuvent seuls lui permettre de reconnaître ce nombre, et à bien dire, c'est en cela que consiste le talent réel de l'expérimentateur.

Les réflexions critiques qui précèdent prennent naturellement d'autant plus de poids qu'il s'agit d'expériences plus complexes. La détermination d'un des éléments les plus essentiels de la Thermodynamique, la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur, constitue évidemment un problème de cet ordre. Elle suppose implicitement une opération calorimétrique combinée avec une opération dynamométrique, et chacune de celles-ci renferme tout aussi implicitement deux mesures d'espèces différentes. C'est cette complexité qui explique et qui excuse l'incertitude qui règne encore sur la vraie valeur de E.

Si (t. Ier, tableau p. 115 à 118) nous ne nous arrêtons qu'aux valeurs qui méritent le plus de confiance, nous voyons que la marge laissée au doute est encore très-grande : elle est comprise entre 414 et 440 kilogrammètres. Et si,

entre ces limites, nous opérons encore une élimination, pour nous arrêter aux valeurs obtenues par les voies les plus directes et le plus en harmonie avec la nature du problème, nous arriverons finalement aux deux limites 424 et 433 kilogrammètres. L'incertitude s'élève, comme on voit, à

$$\frac{433 - 424}{433} = 0{,}02,$$

ou au cinquantième. Le lecteur comprendra sans doute l'espèce de concession que j'ai faite en adoptant le nombre 425 kilogrammètres, alors (t. Ier, p. 115,) que je considère 432 kilogrammètres comme probablement plus correct. Il comprendra aussi pourquoi je prends ici pour exemple la détermination de l'équivalent mécanique de la chaleur : c'est le problème qui a le plus exercé la sagacité des physiciens et qui a été l'objet du plus grand nombre de recherches; c'est donc aussi celui qui semblerait devoir être le plus rigoureusement résolu au point de vue expérimental.

Les conséquences de tout l'ensemble des considérations critiques que je viens de développer ou, pour parler beaucoup plus correctement, les faits sur lesquels elles reposent et qui leur sont par suite antérieurs sont importants au point de vue analytique et au point de vue expérimental.

Le caractère purement approximatif qu'affectent jusqu'ici nos lois de Physique moléculaire a amené quelques esprits irréfléchis à mettre complétement en doute ces lois; à tous moments, soit d'un côté, soit d'un autre, on entend attaquer, nier, par exemple, les lois de Dulong et Petit, de Faraday, de Mariotte et Gay-Lussac... Que dis-je? on en vient à nier jusqu'à l'existence même de lois naturelles proprement dites. Nous n'avons point à discuter la validité d'un semblable scepticisme; il est de fait la mise en question de ce qui con-

stitue l'essence et la raison d'être de nos sciences physiques.

Sans aller à beaucoup près aussi loin, un bon nombre de physiciens pensent cependant qu'au lieu de s'occuper de la détermination des lois naturelles il est plus prudent de s'en tenir encore provisoirement à des lois empiriques exprimant correctement les résultats numériques des expériences.

Sans contester un seul instant l'utilité des équations empiriques, on est amené cependant à deux remarques qui se présentent spontanément à l'esprit en ce qui concerne leur emploi exclusif.

J'ai pris l'Astronomie comme point de comparaison avec la Physique moléculaire. On peut se demander avec raison ce que serait aujourd'hui cette grande science si les analystes, au lieu de *s'obstiner* à débrouiller les perturbations que semble éprouver la loi de Newton, s'étaient résignés à exprimer par des lois empiriques les mouvements des planètes, des satellites, des comètes? La chose était faisable; elle a même été essayée par quelques-uns : on ne peut, je pense, que s'applaudir qu'un ensemble de circonstances heureuses aient empêché les savants de persévérer dans cette voie!

D'un autre côté, une équation empirique, sans doute, est utile comme traduction mathématique des phénomènes, lorsqu'on est sûr que les séries numériques sur lesquelles on l'a construite sont tirées d'expériences qui remplissent bien les conditions que j'ai énumérées plus haut, d'expériences dans lesquelles les fautes se balancent en plus et en moins. Hors de là, il est visible que la formule ne fait que donner une régularité, une exactitude apparente à des nombres qui ne répondent pas à une réalité physique.

Les conséquences qui découlent de notre revue critique sont tout autres; une voie très-accessible s'ouvre à nous natu-

rellement, presque spontanément; elle nous montre au loin, il est vrai encore, un but plus élevé.

Nous avons dit que tout l'ensemble des phénomènes de la Physique moléculaire dérive de l'attraction réciproque de tous les atomes composants des corps et que cette attraction, comme celle des corps célestes, est très-probablement expressible en une loi simple. Jusqu'ici, toutefois, les analystes ont échoué dans toutes les tentatives qui ont été faites pour ramener à cette unité la diversité et la multiplicité presque illimitées des phénomènes. Il n'est nullement certain qu'on réussisse même jamais en ce sens.

Mais cette loi primitive donne lieu à un ensemble de lois secondaires dont l'objet dépend des divers points de vue sous lesquels nous étudions les phénomènes. Telles sont les lois de Dulong et Petit, de Wœstyn, de Mariotte et Gay-Lussac, etc., etc. Ces lois, telles qu'elles ressortent de nos expériences non discutées de laboratoire, ne peuvent constituer que des approximations premières; et, comme je l'ai fait remarquer maintes fois dans le cours de cet exposé, la seule chose qui doive réellement nous étonner, c'est que l'approximation qu'elles donnent soit déjà aussi grande. Au lieu de les rejeter, nous devons faire à leur égard quelque chose de bien plus utile à la Science, de plus philosophique et, je me permets de le dire, de plus impersonnel. Nous devons chercher à nous rendre compte des causes de leur inexactitude actuelle et, par suite, chercher à les corriger. Cette œuvre, pour la plupart du temps, est relativement facile; elle devient parfois riche en très-beaux résultats. C'est ainsi que nous sommes parvenus très-aisément déjà à rectifier les lois de Dulong et Petit, de Wœstyn, de Mariotte et Gay-Lussac. Cette dernière, de limitée qu'elle était à un état spécial des corps, à l'état des gaz fortement raréfiés, est devenue par cette correction une loi universelle.

Cette correction, cette espèce d'*épuration* que nous faisons subir aux lois brutes d'abord posées conduit en général à l'emploi de termes nouveaux ; les uns simples et constants : tel est par exemple Ψ ou le volume atomique ; d'autres complexes et variables, mais homogènes : telle est la somme H des travaux internes ; d'autres enfin plus ou moins hétérogènes : telle est la somme R exprimant la pression interne. C'est l'emploi, pour le moment inévitable, de ce dernier genre de termes qui fait que les lois corrigées n'ont pourtant encore que le caractère d'approximations secondes et qu'elles sont à leur tour appelées à subir un nouveau travail critique d'épuration. Lorsque nous examinons de près les trois espèces de termes dont je parle, et lorsque nous considérons les difficultés qui entourent leur détermination, nous avons tout lieu encore d'être étonnés que le degré d'approximation nouveau obtenu puisse être aussi satisfaisant, et, en tous cas, nous reconnaissons promptement que nous n'avons pas le droit de nous montrer très-exigeants en ce sens.

Ce nouveau travail d'épuration est incontestablement beaucoup plus difficile que le premier ; mais le but à atteindre est aussi des plus élevés, car il nous amènera un jour à distinguer et à mesurer les diverses forces qui agissent simultanément dans les corps.

J'ai fait ressortir les obstacles considérables qu'oppose la nature même des phénomènes moléculaires aux investigations des analystes. Ici toutefois il n'y a nullement à désespérer de la réussite, et déjà aujourd'hui il serait possible de corriger une seconde fois nos diverses lois, si nous possédions des valeurs expérimentales suffisamment approximatives.

Cet autre obstacle, en quelque sorte matériel, pourra-t-il être surmonté aussi ?

Remarquons tout d'abord que, pour que la Physique expé-

rimentale puisse se maintenir à la hauteur que pourra amais atteindre la Physique mathématique, comme par exemple l'Astronomie d'observation s'est maintenue à la hauteur de l'Astronomie mathématique, il n'est nullement nécessaire de viser à une exactitude comparable de l'une de ces sciences à l'autre.

J'ai dit que la limite supérieure de la concordance des données de la physique de laboratoire peut aller au millième. Si toutes les valeurs numériques et expérimentales qui entrent dans nos équations avaient ce degré d'approximation, si elles n'étaient même correctes qu'au cinq-centième près, la Physique moléculaire constituerait bientôt une science relativement parfaite. Or il ne me paraît pas douteux que ce degré pourra être atteint pour bien des valeurs indispensables qui en sont encore fort loin en ce moment.

Je dois ici développer et justifier mon opinion, de crainte qu'elle ne soit mésinterprétée et qu'elle ne semble blessante à l'égard d'un grand nombre de travailleurs zélés qui ont fait en définitive tout ce qu'il était possible de faire.

En émettant l'espoir que certaines données expérimentales pourront être rendues plus correctes, je n'entends nullement dire que telle ou telle expérience doive être reprise et être mieux faite : j'ai montré, quelques pages plus haut, qu'il existe en ce sens certaines impossibilités réelles ; mais je pense que le but pourra être atteint en spécialisant certaines recherches, en les simplifiant, en les appropriant aux besoins particuliers de l'Analyse mathématique.

Une citation particulière va faire saisir ma pensée mieux que toutes les généralités.

La chaleur totale d'évaporation d'un grand nombre de liquides a été déterminée par M. Regnault avec un soin et un degré de précision qu'il serait fort difficile de dépasser. Toutes

les équations dans lesquelles cette somme hétérogène

$$\lambda = \mathrm{K}t_0 + \mathrm{AP}_0 u_0 + \mathrm{AH}_0$$

figure telle quelle peuvent donc être employées de confiance et conduire à des résultats d'une approximation suffisante.

Il n'en est pas de même de la somme partielle

$$r \quad \text{ou} \quad r = \lambda - \int_0^t c\,dt,$$

qui est d'un emploi des plus fréquents en Thermodynamique. Celle-ci ne s'obtient que par une double opération. Il faut de λ retrancher la chaleur qu'il a fallu ajouter à l'unité de poids du liquide pour le porter de zéro à t. Chacun comprend que, si $\int c\,dt$ ou q n'a pas été déterminé avec rigueur sur toute l'étendue de l'échelle thermométrique où a été établi λ, le reste $\lambda - q$ ne peut plus revêtir le degré voulu d'approximation. De quelque manière qu'on opère et quel que soit le talent de l'expérimentateur, les fautes commises sur λ et q sont de nature à s'ajouter les unes aux autres.

Une détermination directe, et elle n'est pas plus difficile à obtenir d'ailleurs que celle de λ, pourra donc ici conduire à des résultats beaucoup plus approximatifs que ceux dont nous disposons actuellement.

Je pourrais multiplier considérablement les citations de cette espèce. Une remarque finale suffira, je pense, pour légitimer l'espoir que nous pouvons concevoir quant aux progrès futurs de la Physique moléculaire rendus possibles par des déterminations directes et plus correctes d'un certain nombre d'éléments indispensables.

De tous les corps que nous avons pu examiner au point de vue des lois $\left(\frac{\Theta}{\mathrm{T}}\right)$, $\left(\frac{\Theta}{\mathrm{T}}, \alpha\right)$, $\mathrm{K} = \text{const.}$, l'eau est celui qui

nous a donné les résultats les plus nets et les plus exacts. A première vue, on pourrait penser que ce fait est dû à la grande stabilité moléculaire que conserve ce corps dans les conditions les plus diverses où il se trouve placé. Lorsqu'on y regarde de plus près, on demeure convaincu que la grande approximation des résultats obtenus dépend précisément de ce que l'eau est, entre tous les liquides, celui qui, expérimentalement, a été étudié de plus près sous tous les rapports.

§ VII.

Conclusions générales.

Nous venons d'examiner, sous la forme de la critique la plus sévère, les divers obstacles qui s'opposent au développement rapide de la Physique moléculaire, en d'autres termes, qui s'opposent au progrès de nos connaissances sur la constitution intime des corps et les phénomènes qui en dépendent. Parmi ces obstacles, quelques-uns sont inhérents à la nature même du problème et ne pourront être éliminés que très-tardivement; d'autres, au contraire, pourront être *tournés,* ou même être mis de côté à la faveur de quelques perfectionnements apportés à nos méthodes d'investigation, soit analytiques, soit expérimentales.

A un bon nombre de lois non plus empiriques, mais pourtant dérivées directement de l'observation et admises primitivement en Physique, nous sommes parvenus, soit par la seule discussion des faits, soit par l'analyse, à substituer des lois secondes tout à fait rationnelles et déjà beaucoup plus approximatives. Un grand pas nous reste encore à accomplir, il est vrai : nous avons à faire subir une seconde *épuration* à ces lois corrigées et à y séparer les uns des autres des termes

plus ou moins hétérogènes, ou tout au moins dissemblables, que nous avons dû confondre jusqu'ici en une même somme. Le pas qui nous reste à faire en ce sens est certainement immense, le problème est des plus ardus, analytiquement et expérimentalement ; mais il n'est pas insoluble, et nous n'avons point à désespérer du succès.

Quoi qu'il en soit, en acceptant les choses telles qu'elles sont aujourd'hui même, nous pouvons, sans risquer désormais de nous faire la moindre illusion, affirmer que l'ordre d'études que nous avons circonscrites dans la seconde branche de la Thermodynamique constitue déjà un corps de science bien assis, bien délimité et des plus riches en beaux résultats. Jetons un regard rétrospectif sur la route que nous avons parcourue, et constatons quelles sont les données nouvelles que nous pouvons dès à présent considérer comme définitivement acquises, et aussi quelles sont celles qui ont besoin encore d'être étayées plus solidement, avant de prendre rang dans la Science.

L'un des termes les plus remarquables et les plus importants que nous ayons été contraints d'introduire dans les équations, c'est le volume atomique des corps, que nous avons désigné par Ψ. Par plusieurs voies très-différentes nous avons été amenés à reconnaître que nous ne pouvons plus considérer le volume apparent d'un corps quelconque comme une totalité variable en toutes ses parties, mais qu'au contraire ce volume est constitué par une partie absolument immuable en grandeur, formant la masse, la partie pondérable des corps, et d'une autre variable formée par la différence du volume apparent et du volume immuable. Cet énoncé est absolument indépendant de la question de la divisibilité ou de la non-divisibilité à l'infini de la matière ; il demeure rigoureusement correct en toute hypothèse : peu importe que

l'on considère l'atome comme ayant un volume fini, si petit d'ailleurs qu'on voudra, ou qu'on en fasse un point géométrique. La valeur de Ψ, en un mot, ne concerne que la totalité de la matière formant réellement chaque corps, et nullement chaque fraction en laquelle nous pouvons concevoir la matière comme subdivisée.

J'ai dit que nous avons été conduits et *contraints* à cet énoncé par plusieurs voies très-différentes. Le fait que pose notre énoncé est en effet d'une importance tellement capitale, au point de vue de la Philosophie naturelle, que plus d'une espèce de preuves devenait indispensable pour le mettre à l'abri de toute contestation. Il ne suffisait pas que tel ordre de phénomènes s'expliquât mieux, que cette loi devînt plus rigoureuse, lorsqu'on admet l'existence de Ψ; il fallait que la réalité de cette existence s'imposât à nous comme une nécessité première, ressortant de l'étude expérimentale et analytique de tout l'ensemble des phénomènes moléculaires.

Dans le cours entier de cet Ouvrage, dans le développement de la première comme dans celui de la seconde branche de la Thermodynamique, je me suis abstenu soigneusement de tout ce qui pourrait, même de loin, ressembler à une discussion de Métaphysique. J'ai eu plus d'un motif plausible pour procéder ainsi, et le lecteur certainement m'aura approuvé. Mon intention n'est pas, même en terminant ce Livre, de quitter cette réserve. Je pense cependant que ce serait pousser la prudence trop loin, que ce serait laisser une lacune dans un ouvrage comme celui-ci, que de ne pas faire, tout au moins, ressortir les conditions nouvelles successivement imposées à la Métaphysique, disons beaucoup plus justement, à la Philosophie naturelle, par l'étude stricte des phénomènes. Nous n'aurons d'ailleurs pas à recourir pour cela à autre chose qu'au langage le plus élémentaire.

L'hypothèse, quoique *gratuite,* car il n'est pas possible d'employer une autre épithète, l'hypothèse, généralement, universellement admise aujourd'hui, c'est que la chaleur, la lumière, l'électricité ne sont que des modes de mouvement de la matière. J'ai examiné cette interprétation ailleurs, avec tous les soins possibles, sans quitter un seul instant le terrain des faits purs et simples, et j'en ai montré l'insuffisance. Nous n'avons point ici à reprendre cette discussion à son point de départ; nous n'avons point à chercher si les phénomènes de la chaleur en particulier sont ou non les résultats du mouvement des atomes. Nous pouvons même aller beaucoup plus loin, nous pouvons temporairement adopter l'interprétation en son entier; mais nous devons chercher les conditions nouvelles qui lui sont imposées par le seul fait de l'introduction du terme Ψ dans les équations. Et, je le répète, les résultats de cette recherche se résument en une seule phrase dénuée de toute apparence de subtilité métaphysique.

On dit que la chaleur, entre autres, est un mode de mouvement des atomes de la matière. La température d'un corps n'est que la grandeur relative de ce mouvement; lorsqu'un corps s'échauffe, la vitesse s'accroît; lorsqu'il se refroidit, elle diminue. Le mode même de mouvement a été défini de diverses manières quant à sa forme. La plus simple et la plus naturelle d'ailleurs qu'on ait conçue, c'est l'oscillation rectiligne entre des limites dont l'étendue détermine le volume spécifique du corps à chaque température donnée; mais osciller signifie *aller* et *venir,* et par conséquent *s'arrêter* périodiquement un instant infiniment petit aux deux extrémités d'une course. Pour que deux atomes, qui se heurtent avec des vitesses égales et contraires en direction et qui par conséquent s'arrêtent un instant infiniment court, puissent reprendre intégralement leur vitesse en sens contraire, il faut donc de toute nécessité

qu'il se trouve *en* eux ou *en dehors* d'eux *quelque chose qui soit capable de rétablir le mouvement temporairement éteint.*

Or la constance de Ψ pour un corps donné exclut de la façon la plus absolue la possibilité de l'existence de ce quelque chose dans l'atome même, qu'on le considère d'ailleurs comme un point géométrique ou comme doué d'étendue. Ce quelque chose se trouve donc en dehors de l'atome et entre les atomes. Que nous concevions maintenant ou non la nature de ce quelque chose, peu importe : c'est là une question toute relative qu'il est fort inutile de débattre ici; mais son existence même s'impose à nous comme la vérité d'un axiome de Géométrie. Au cas particulier de la chaleur, ce quelque chose constitue un principe répulsif, et c'est de lui que relèvent les oscillations des atomes si la chaleur est un mouvement.

Nous n'avons point ici, je le répète, à discuter ce côté de la question. Le pas que nous venons de faire sur le domaine de la Philosophie naturelle est assez grand déjà pour nous y borner.

Je ferai seulement remarquer que, du moment que nous sommes condamnés à admettre en dehors de l'atome un principe répulsif spécifiquement distinct de celui qui rend les oscillations possibles, il devient tout à fait inutile de recourir à un mouvement oscillatoire pour expliquer la chaleur : ce principe répulsif, cet ÉLÉMENT CONSTITUTIF des corps, que j'ai appelé ailleurs la FORCE CALORIQUE, suffit parfaitement à lui seul.

Nous avons admis, au cas particulier du calorique, qu'il s'agit d'oscillations rectilignes des atomes; mais les raisonnements que nous avons faits s'appliquent rigoureusement à n'importe quel autre mode de mouvement qu'on voudra

admettre, et ces raisonnements aboutissent aux mêmes conséquences.

Je ferai remarquer de plus, mais sous forme de plus en plus digressive, que ce qui vient d'être dit du prétendu mouvement moléculaire qui constituerait les phénomènes thermiques s'applique mot pour mot au mode de mouvement par lequel on explique l'électricité, et s'applique *a fortiori* au mode de mouvement par lequel on a eu la prétention inouïe d'expliquer la gravitation.

En discutant la loi de Dulong et Petit, nous sommes parvenus à une conclusion capitale quant à la Chimie. Il n'est pas impossible que les corps aujourd'hui appelés simples soient au contraire des corps composés ; mais, si un seul d'entre eux est simple, tous le sont; si un seul d'entre eux est composé, tous le sont et sont du même ordre. Il est, d'après cela, impossible désormais d'admettre l'existence d'un élément primordial unique. Dans la même discussion, toutefois, nous nous sommes heurtés à des anomalies inexplicables pour le moment et dont la solution exigera des recherches analytiques et expérimentales toutes nouvelles.

En discutant ce qu'on appelle les changements d'état des corps, nous avons reconnu que les passages de l'état solide à l'état liquide, et de l'état liquide à l'état gazeux ne constituent ni un saut brusque, une rupture entre deux ordres de propriétés distinctes, ni non plus cependant une continuité proprement dite. Ils résultent de ce qu'il existe pour chaque corps trois volumes interatomiques, disons trois distances moléculaires auxquelles la répulsion calorifique fait précisément équilibre à la somme des forces internes et externes qui tendent à rapprocher les particules.

Comme la somme des forces internes R est, entre autres et directement, dépendante de la distance absolue des atomes,

comme la répulsion calorifique est à chaque température tout aussi directement dépendante de cette distance, il ne peut y avoir de doute qu'il existe entre la composante P de la somme (R + P) et la température une relation définie et universelle. La forme réelle et naturelle de cette relation est encore inconnue. Sa détermination est liée de la façon la plus intime à la solution du *problème des trois corps*, qu'il constitue d'ailleurs, comme en Astronomie, une question de Dynamique, ou qu'il constitue une question de Statique ; en d'autres termes, que le calorique soit un mouvement des atomes ou une force répulsive proprement dite.

Nous avons reconnu que l'affinité chimique entre comme une composante distincte dans la somme R : de l'intensité de cette force et de l'intensité de l'attraction moléculaire, nous ne pouvons pas faire une simple addition. Qu'on veuille à tout prix faire de ces deux manifestations une même force, ou que, comme tous les faits semblent nous y conduire, on en fasse deux forces distinctes, il est certain que la combinaison de leurs effets ne peut s'exprimer par une addition arithmétique.

L'étude rigoureuse des variations de R en fonction de v ou $(V - \Psi)$ pour les corps simples et pour ceux d'une composition de plus en plus complexe, en nous faisant connaître la forme et l'étendue des perturbations de l'action de l'attraction moléculaire seule, nous permettra d'évaluer sous forme numérique la grandeur de la force chimique.

En résumé et pour conclure sous forme concise, nous voyons que la *dissection* et la réduction du terme R en ses diverses composantes doivent désormais être le but de tous nos efforts. Elles nous conduiront, d'une part, à l'épuration complète d'un ensemble de lois naturelles qui ne peuvent jusqu'ici être considérées que comme approximatives, et,

d'autre part, à une notion correcte et positive de la constitution réelle des corps.

Les difficultés analytiques et expérimentales qui nous restent à vaincre sont immenses, sans doute; mais la route nous est clairement tracée, et nous n'avons, je le répète, pas lieu de désespérer d'arriver au but un jour.

NOTE

SUR LE MODE DE DÉTERMINATION DE c_m OU DE LA VALEUR MOYENNE DE LA CAPACITÉ CALORIFIQUE VULGAIRE DE L'EAU ENTRE DEUX LIMITES DE TEMPÉRATURE t_0 ET $t_1 < t_0$.

Dans l'examen, à la fois mathématique et expérimental, auquel nous avons soumis les phénomènes des moteurs à vapeur d'eau, j'ai admis $c = \text{const.} = c_m$, pour abréger l'intégration des équations où figure le terme $c\,d\mathrm{T}$ ou $c\frac{d\mathrm{T}}{\mathrm{T}}$, et j'ai posé

$$c_m = \frac{q_0 + q_1}{t_0 + t_1}.$$

La valeur ainsi obtenue pour c_m est de fait une moyenne de deux moyennes entre $0 \equiv t_0$ et $0 \equiv t_1$.

En raison de la très-faible variabilité de la capacité calorifique vulgaire de l'eau, la supposition $c = \text{const.}$ ne peut conduire à aucune erreur notable, pourvu qu'on choisisse dans chaque cas la valeur convenable de c_m; mais l'équation

$$c_m = \frac{q_0 + q_1}{t_0 + t_1}$$

donne des valeurs un peu trop faibles, absolument parlant. L'équation

$$c_m = \frac{q_0 + q_1}{t_0 + t_1},$$

d'un autre côté, donne des valeurs un tant soit peu trop fortes, quoique cependant plus correctes que la précédente. On pourrait

donc craindre que les résultats numériques auxquels nous sommes arrivé ne soient entachés d'erreurs.

Bien que, dès le début de mes recherches, je me sois assuré que les incorrections qui peuvent résulter de l'emploi des valeurs de c_m légèrement fautives en moins ou en plus sont noyées complétement dans les erreurs possibles et probables des expériences, je pense cependant bien faire en ne négligeant aucun détail pour élucider la grande et importante étude des moteurs à vapeur et pour ne laisser aucun doute dans l'esprit de mes lecteurs.

Au lieu de faire $c =$ const., prenons pour cette variable la valeur trouvée par M. Regnault, ou

$$c = 1 + 0,00004t + 0,0000009t^2.$$

En substituant $(T - 272,85)$ à t, on a tout d'abord

$$c = 1,0560884 - 0,00045113T + 0,0000009T^2.$$

Les deux équations les plus importantes où nous ayons eu à employer la valeur incorrecte $c =$ const. $= c_m$ sont, comme on se rappelle,

$$(M + \mu)c_m \int \frac{dT}{T} = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{r_0}$$

et

$$\mu(t_0 - t_1)c_m = y,$$

dans lesquelles μ désigne le poids d'eau que représentent les parois métalliques en contact avec la vapeur et où, par conséquent, y devient la valeur de la quantité de chaleur prise ou cédée à la vapeur pendant la détente et à chaque coup de piston.

En substituant à c_m la valeur correcte indiquée ci-dessus et en intégrant entre T_0 et T_1, la première devient

$$(M + \mu)\left[2,43175 \log \frac{T_0}{T_1} + 0,00045113(T_0 - T_1) + 0,00000045(T_0^2 - T_1^2)\right] = \frac{m_1 r_1}{T_1} - \frac{m_0 r_0}{T_0}.$$

La seconde équation devient

$$\gamma = \mu(q_0 - q_1),$$

q désignant, comme de coutume, la valeur de $\int_0^{t_0} c\,dt$ pour 1 kilogramme d'eau.

Si, à l'aide de ces équations, nous déterminons Q dans les divers cas où nous avions eu recours à la supposition $c =$ const., nous trouvons :

		Cal		Cal
Page 27.....	Q =	12,17	au lieu de	12,27
» 32.....	Q =	17,24	»	17,59
» 42.....	Q =	22,29	»	22,73
» 63.....	Q =	3,44	»	3,63

Les erreurs, comme on voit, sont en résumé très-petites. En introduisant les nombres ainsi corrigés dans le restant des calculs, on arrive à des résultats qui tantôt s'éloignent, tantôt se rapprochent un peu plus de ceux qu'avait donnés l'expérience; mais les différences en plus ou en moins sont comprises largement entre les limites des fautes inhérentes à des expériences aussi difficiles.

FIN DU TOME SECOND DE LA PREMIÈRE PARTIE.

1317 Paris. — Imprimerie de Gauthier-Villars, successeur de Mallet-Bachelier, quai des Augustins, 55.

(2) 1282 4-53

QC
311
H5
ptie.1
t.2

Hirn, Gustave Adolphe
Theorie mecanique de la
chaleur

P&ASci.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY